

Synthese und Charakterisierung hochreiner
Erdalkali-Silicide und -Germanide

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmacie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Jürgen Evers

aus

Dortmund

München

1974



1. Berichterstatter: Prof.Dr.A. W e i ß
2. Berichterstatter: Priv.-Doz.Dr.K.-J. R a n g e

Tag der mündlichen Prüfung: 1.August 1974

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von März 1972 bis März 1974 am Physik-Departement der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Laboratorium für Festkörperphysik, Hönggerberg, durchgeführt, an dem ich als akademischer Gast des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München weilte.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. A. Weiß,
danke ich für die interessante Themenstellung und die
großzügige Förderung meines Aufenthaltes in Zürich.

Herrn Prof. Dr. G. Busch, Vorsteher des Laboratoriums für
Festkörperphysik, danke ich für die Erlaubnis, als
akademischer Gast am Laboratorium arbeiten zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. P. Wachter schulde ich Dank für die mir
gewährte Benutzungsmöglichkeit vieler Apparaturen
seiner Arbeitsgruppe.

Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Kaldis bin ich zu tiefem Dank verpflichtet, weil ich eine ausgezeichnete Einführung in moderne Präparative Methoden der Festkörperchemie erhalten habe und Geräte der Gruppe für Präparative Chemische Physik benutzen durfte.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie
der Universität München und des Laboratoriums für Festkör-
perphysik der ETH Zürich, die mir mit ihrem Wissen und
ihrer Erfahrung geholfen haben, möchte ich meinen Dank
aussprechen, insbesondere

Herrn Dipl.-Phys.C.Zürcher,
Herrn S.Mollet,
Herrn V.Hildebrandt,
Herrn R.Bachmann,
Herrn B.Nussberger,
Herrn M.Isler,

Zürich,

Herrn Feinmechanikermeister L.Schmied,

München.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsübersicht	1
A. Problemstellung	7
B. Material und Methoden	
I. Auswahl der Modellverbindungen	
1. Erdalkali-Monosilicide und -Monogermanide	9
2. Erdalkali-Disilicide und -Digermanide	12
3. Erdalkali-Silicide und -Germanide der Stöchiometrie 3:4	17
II. Herstellung der hochreinen Verbindungen	
1. Herstellung der reinen Erdalkali-Metalle durch „Reaktive“ Destillation	24
2. Synthese der Silicide und Germanide	51
III. Überprüfung der Stöchiometrie, Reinheit und Identität der dargestellten Verbindungen	
1. Bestimmung der Stöchiometrie	62
2. Bestimmung der Verunreinigungen	65
3. Überprüfung der Phasenreinheit	71
4. Überprüfung der Oberflächenhomogenität	74
C. Meßmethoden	
I. Elektrische Leitfähigkeit	
1. Theoretische Grundlagen	77
2. Meßprinzip und Apparatur	83
II. Magnetische Suszeptibilität	
1. Theoretische Grundlagen	89
2. Meßprinzip und Apparatur	92
III. Optisches Reflexionsvermögen	
1. Theoretische Grundlagen	98
2. Meßprinzip und Apparatur	102
D. Untersuchungsergebnisse	
I. Elektrische Leitfähigkeit	103
II. Magnetische Suszeptibilität	113
III. Optisches Reflexionsvermögen	119

	Seite
E. Diskussion der Untersuchungsergebnisse	
I. 1. Zusammenfassung der Ergebnisse	122
2. Allgemeine chemische Überlegungen zur Vorhersage des Leitungsverhaltens	122
3. (8 - N) -Regel zur Vorhersage des Leitungsverhaltens	124
4. Bindungslängen zur Vorhersage des Leitungsverhaltens	129
5. Abstufung der Bandabstände der halbleitenden Verbindungen	134
6. Halbleitende Eigenschaften von SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 nach dem Modell des Na_2Tl	137
II. 1. Bindungslängen und magnetische Eigenschaften	142
2. Diamagnetische Eigenschaften von SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 nach dem Modell des Na_2Tl	142
III. Bildungsenthalpien und Volumenkontraktion	146
F. Literaturverzeichnis	151

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden elektrische, magnetische und z.T. optische Eigenschaften von Erdalkali-Siliciden und -Germaniden gemessen. Da die elektronischen Eigenschaften durch Verunreinigungen stark beeinflusst werden, mußten diese Verbindungen in hochreiner Form synthetisiert werden.

Die zur Synthese der Verbindungen benötigten Erdalkali-Metalle können im Handel nicht in genügender Reinheit bezogen werden. Durch zweifache „Reaktive“ Ultrahochvakuum-Destillation in einer Quarz-Pyrex-Apparatur in Molybdän-Kolonnen wurden die Metalle Calcium, Strontium und Barium in der bisher absolut höchsten Reinheit erhalten.

Reinheiten in bezug auf metallische Verunreinigungen
(Gew.%)

„Reaktive“ Destillation US-Atomenergie-Kommission

Ca	99.98	99.90
Sr	99.98	99.75
Ba	99.998	99.96

Die Kontrolle der Reinheit erfolgte mit Hilfe eines Funkenfestkörpermassenspektrographen, der alle Verunreinigungen im Massenbereich 1 bis 280 a.m.u. analysierte.

Entgegen den Angaben in den Lehrbüchern ist reines Calcium leicht gelb-stichig, reines Strontium messing-farben und reines Barium gold-gelb gefärbt. Die Metalle sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ihre gelbliche Farbe wird schon durch Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff verändert.

Die Metalle und die Silicide und Germanide wurden in einer Argonstraße gehandhabt, deren Argon ständig über flüssiges Kalium bzw. heiße Cer-Mischmetallspäne regeneriert wurde. Die Synthese kongruent schmelzender Silicide und Germanide erfolgte in elektronenstrahl-geschweißten Molybdän-Tiegeln unter Hochvakuum. Peritektisch schmelzende Verbindungen wurden in einem hochvakuum-dichten Hochfrequenzschwebboot hergestellt. Die Reinheit der Präparate wurde massenspektrographisch, die Stöchiometrie naß-chemisch, die Phasenreinheit röntgenographisch und die Ober-

flächenhomogenität mit „Energy Dispersive Analysis of X-Rays“ untersucht. Die Silicide und Germanide sind z.T. noch empfindlicher gegen Feuchtigkeit und Luft als die reinen Metalle. Ba_3Si_4 z.B. brennt bei Wasserzusatz.

Im einzelnen wurden hergestellt:

CaSi	CaSi ₂	EuSi ₂
CaGe	CaGe ₂	EuGe ₂
SrSi	SrSi ₂	YbSi ₂
SrGe	SrGe ₂	YbGe ₂
BaSi	BaSi ₂	Ba ₃ Si ₄
BaGe	BaGe ₂	Ba ₃ Ge ₄

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer Quarz-Wolfram-Apparatur nach der Vierpunkt-Methode zwischen Zimmertemperatur und etwa 800°C unter Hochvakuum an Einkristallen bzw. polykristallinen Präparaten gemessen.

Die magnetische Suszeptibilität der gepulverten Präparate wurde an einer Faraday-Waage bei sechs verschiedenen Feldstärken unter Vakuum gemessen.

Das optische Reflexionsvermögen von Einkristallen aus CaSi₂, CaGe₂ und SrSi₂ wurde zwischen 0.1 und etwa 10 eV gemessen.

Folgende Einzelergebnisse wurden erhalten:

Erdalkali-Monosilicide und -Monogermanide

CaSi : metallisch leitend, spezifischer elektrischer Widerstand $\rho = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, Temperaturkoeffizient $\frac{d\rho}{dT} = 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm} \cdot \text{cm/grd}$, schwach paramagnetisch, Molsuszeptibilität $\chi_M = + 15 \cdot 10^6 \text{ e.m.u./Mol}$, typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8 (99.92 bis 99.98 Gew.%), hart, nicht sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

CaGe : metallisch leitend, $\rho = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, $\frac{d\rho}{dT} = 3.0 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm cm/grd}$, schwach paramagnetisch, $\chi_M = + 11 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$, typische Reinheit 3 N 2 bis 3 N 8, hart, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

- SrSi : metallisch leitend, $\rho = 1.0 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 3.0 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 schwach paramagnetisch, $\chi_M = + 10 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 mäßig hart, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.
- SrGe : metallisch leitend, $\rho = 0.9 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 2.8 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 schwach paramagnetisch, $\chi_M = + 5 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 typische Reinheit: 3 n 2 bis 3 N 8,
 mäßig hart, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.
- BaSi : metallisch leitend, $\rho = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 2.1 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 schwach paramagnetisch, $\chi_M = + 8 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 typische Reinheit 3 N 2 bis 3 N 8,
 mäßig spröde, extrem luft- und feuchtigkeitsempf.lich,
- BaGe : metallisch leitend, $\rho = 1.1 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 2.4 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 schwach paramagnetisch, $\chi_M = + 4 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 Reinheit: 3 N 7,
 mäßig spröde, extrem luft- u. feuchtigkeitsempfindlich.

Erdalkali-Disilicide und -Digermanide

- CaSi₂: metallisch leitend, $\rho = 1.0 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm/grd,
 diamagnetisch, $\chi_M = - 24 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 Reinheit: 3 N 3,
 mäßig hart, nicht luft- u. feuchtigkeitsempfindlich.
- CaGe₂: metallisch leitend, $\rho = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 3.2 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 diamagnetisch, $\chi_M = - 31 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 Reinheit: 3 N 8,
 mäßig hart, luft- u. feuchtigkeitsempfindlich.
- SrSi₂: metallisch leitend, $\rho = 1.4 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm,
 $\frac{d\rho}{dT} = 3.6 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm/grd,
 schwach diamagnetisch, $\chi_M = - 6 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol,
 typische Reinheit 3 N 2 bis 3 N 8,
 sehr hart, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

SrGe_2 : halbleitend, $\rho = 7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$,
 Bandabstand $\Delta E_g = 0.9 \text{ eV}$,
 diamagnetisch, $\chi_M = -65 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 sehr spröde, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

BaSi_2 : halbleitend, $\rho = 7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, $\Delta E_g = 1.3 \text{ eV}$,
 diamagnetisch, $\chi_M = -64 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$,
 Reinheit: 3 N 4,
 spröde, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

BaGe_2 : halbleitend, $\rho = 1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, $\Delta E_g = 1.0 \text{ eV}$,
 diamagnetisch, $\chi_M = -74 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$,
 Reinheit: 3 N 8,
 sehr spröde, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Erdalkali-Silicide und -Germanide der Stöchiometrie 3:4

Ba_3Si_4 : halbleitend, $\rho = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, $\Delta E_g = 0.7 \text{ eV}$,
 diamagnetisch, $\chi_M = -73 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 sehr spröde, extrem luft- u. feuchtigkeits-
 empfindlich.

Ba_3Ge_4 : halbleitend, $\rho = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, $\Delta E_g = 0.7 \text{ eV}$,
 diamagnetisch, $\chi_M = -106 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 sehr spröde, extrem luft- u. feuchtigkeits-
 empfindlich.

Seltene Erd- Disilicide und -Digermanide

EuSi_2 : metallisch leitend, $\rho = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 hart, nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

EuGe_2 : metallisch leitend, $\rho = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$,
 typische Reinheit: 3 N 2 bis 3 N 8,
 hart, nicht sehr luft- und feuchtigkeits-
 empfindlich.

YbSi_2 , YbGe_2 : nach Kopplungsverhalten im Hochfrequenz-Schwebboot niedriger spezifischer elektrischer Widerstand,
hart, nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die gemessenen Eigenschaften der 1:1-, 1:2- und 3:4-Silicide und -Germanide können qualitativ auf Grund der Änderung der Metall-Metall-Abstände verstanden werden.

Der halbleitende Charakter der Verbindungen SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 wird nach einem Bindungsmodell diskutiert, das nach einer einfachen LCAO-Rechnung für die Verbindung Na_2Tl abgeleitet wurde.

A. Problemstellung

A. Problemstellung

Alkali- und Erdalkali (EA)-Silicide und -Germanide werden heute allgemein zu den Zintl-Phasen gezählt. In ihnen diskutiert man, daß das unedle (elektropositive) Metall Elektronen an den edleren (elektronegativen) Partner abgibt und daß sich der metallischen Bindung ein ionogener Bindungsanteil überlagert. Dieses grob vereinfachte Bindungsmodell erlaubt durch Anwendung des Klemm-Busmann (KB)-Konzeptes⁽¹⁾ Voraussagen über die Strukturverbände des Si- (bzw. Ge-)Teilgitters. In zahlreichen Untersuchungen, insbesondere von H. Schäfer und Mitarbeitern⁽²⁾, konnte gezeigt werden, daß das formal negativ geladene Silicium (bzw. Germanium) ähnliche Strukturprinzipien ausbildet, wie sie in den isoelektronischen Elementgittern gefunden werden.

Zu einem praktisch entgegengesetzten Bild über die Bindungsverhältnisse kommen Wiech und Zöpf^(3,4) mit Hilfe der Röntgenspektroskopie. Der beobachtete Shift der K_{L1} -Linie des Siliciums legt die Annahme nahe, daß in manchen dieser Silicide die Si-Atome eine positive Ladung tragen.

Für beide Deutungsmöglichkeiten sind die Argumente nicht zwingend. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, an einigen dieser Verbindungen die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Suszeptibilität und das optische Reflexionsvermögen zu messen. Diese Eigenschaften werden bekanntlich sehr stark durch Verunreinigungen beeinflusst. Voraussetzung für die Durchführung war deshalb, die Verbindungen in hochreiner stöchiometrischer Form zu synthetisieren. Für diese Synthese waren wiederum hochreine Elemente Silicium, Germanium, Calcium, Strontium und Barium notwendig. Nur die ersten beiden davon stehen kommerziell in genügender Reinheit zur Verfügung. Die EA-Metalle mußten selbst gereinigt werden. Sie wurden im Verlaufe dieser Arbeit mit den bisher absolut höchsten Reinheitsgraden gewonnen^(5,6).

B. Material und Methoden

B. I. Auswahl der Modellverbindungen

Aus der Vielzahl der bisher beschriebenen EA-Silicide und -Germanide wurden in der vorliegenden Arbeit drei Gruppen ausgewählt:

1. EA-Monosilicide und -Monogermanide
2. EA-Disilicide und -Digermanide
3. EA-Silicide und -Germanide der Stöchiometrie 3:4 .

Zum Vergleich wurden auch einige Seltene Erd(SE)-Silicide und -Germanide herangezogen.

B. I. 1. Erdalkali-Monosilicide und -Monogermanide (EASi, EAGe)

Die 1:1-Verbindungen $\text{CaSi}^{(7)}$, $\text{CaGe}^{(8)}$, $\text{SrSi}^{(9)}$, $\text{SrGe}^{(10,11)}$, $\text{BaSi}^{(10)}$ und $\text{BaGe}^{(10)}$ sind isotyp und kristallisieren orthorhombisch im CrB-Typ. Kennzeichnend für diese Struktur sind die eindimensional unendlichen, gewinkelten Ketten, die die Si- (bzw. Ge-)Atome in Richtung der c-Achse bilden (Abb.1).

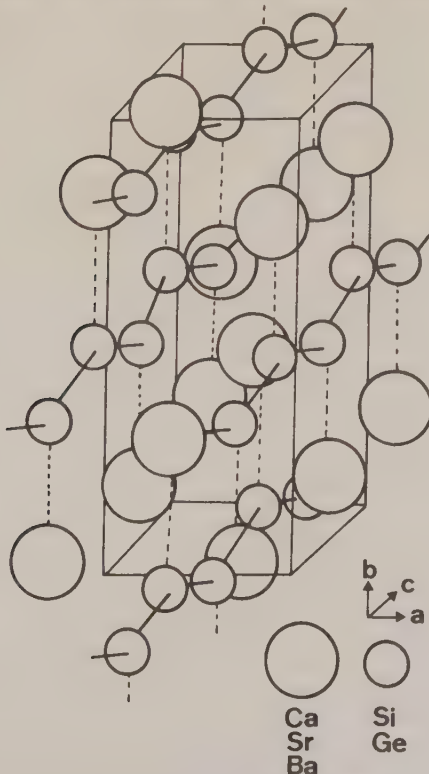


Abb.1: Atomanordnung in den EA-Monosiliciden
und -Monogermaniden

Im KB-Konzept müßte man hier Si^{2-} bzw. Ge^{2-} diskutieren, die mit den Elementen der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) isoelektronisch wären. Das Auftreten von Kettenverbänden in den EA-Monosiliciden und -Monogermaniden erscheint im Vergleich mit den Strukturen des μ -Schwefel und des elementaren Selen und Tellur plausibel.

Die Valenzwinkel der Si-Si-(bzw. Ge-Ge)-Ketten steigen mit zunehmender Größe der EA-Atome (Tab.1). In den Barium-Verbindungen wird annähernd der im Element vorliegende Tetraederwinkel erreicht. Die Bindungslängen Si-Si (bzw. Ge-Ge) sind im Vergleich zu den Abständen im elementaren Silicium und Germanium leicht erhöht, während die EA-EA-Abstände beträchtlich kürzer als in den entsprechenden Metallen sind. Beide Beobachtungen wären mit dem KB-Konzept im Einklang.

Tab. 1 Abstände und Valenzwinkel der EA-Monosilicide und
- Monogermanide im Vergleich zu den Elementen

	EA - EA in EASi, EAGe (Å)	EA - EA in EA-Metall (Å)	Si - Si (Ge - Ge) in EASi (EAGe) (Å)	Si - Si (Ge - Ge) im Element (Å)	Si-Si-Si (Ge-Ge-Ge) in EASi (EAGe) (°)	Si-Si-Si (Ge-Ge-Ge) im Element (°)
CaSi	3.61	3.947	2.46	2.34	105	109
CaGe	3.58	3.947	2.60	2.45	101	109
SrSi	3.76	4.303	2.51	2.34	107	109
SrGe	3.72	4.303	2.62	2.45	105	109
BaSi	3.94	4.347	2.51	2.34	109	109
BaGe	4.11	4.347	2.63	2.45	109	109

B. I. 2. EA-Disilicide und -Digermanide

Im Gegensatz zu den EA-Monosiliciden und -Monogermaniden kristallisieren die 1:2-Verbindungen $\text{CaSi}_2^{(12,13)}$, $\text{CaGe}_2^{(14)}$, $\text{SrSi}_2^{(15,16)}$, $\text{SrGe}_2^{(17)}$, $\text{BaSi}_2^{(18)}$ und $\text{BaGe}_2^{(17)}$ in drei verschiedenen Gittertypen. Gemeinsam ist ihnen jedoch, daß jedes Si- (bzw. Ge-)Atom drei Nachbarn gleicher Art in einem Abstand hat, der etwas größer ist als im elementaren Silicium oder Germanium (Tab.2). Diese Dreierkoordination im Si- (bzw. Ge-) Teilgitter führt zu drei verschiedenen räumlichen Aufteilungen: zweidimensional unendliche gewellte Schichten, dreidimensionale Verbände und isolierte Tetraeder.

$\text{CaSi}_2^{(12)}$ und $\text{CaGe}_2^{(14)}$ sind isotyp und kristallisieren im CaSi_2 -(C12)-Strukturtyp, der trigonal oder rhomboedrisch aufgestellt werden kann. Die Si- (bzw. Ge-)Atome bilden zweidimensional unendliche gewellte Sechsecknetze, die nach sechs Schichten wieder die Identität erreichen (TR6) (Abb.2). Vom CaSi_2 ist eine weitere Stapelvariante bekannt⁽¹³⁾, bei der die gewellten Sechsecknetze nach drei Schichten die Identität erreichen (TR3) (Abb.2). Die unterschiedlichen Stapelvarianten sollen sich durch verschiedenen Einbau von Fremdatomen unterscheiden, wobei die Phase mit der kürzeren Identitätsperiode die reinere sein soll.

Die gewellten Schichten des CaSi_2 und CaGe_2 zeigen Gitteranalogien zur Struktur des elementaren Arsens, was mit dem KB-Konzept übereinstimmt, weil Si^- bzw. Ge^- isoelektronisch mit den Elementen der fünften Hauptgruppe des PSE wären.

Tab. 2 Abstände und Valenzwinkel der EA-Disilicide und -Digermanide im Vergleich zu den Elementen

	EA - EA im EASi ₂ , EAGe ₂	EA - EA im EA-Metall	Si - Si (Ge - Ge) im EASi ₂ (EAGe ₂)	Si - Si (Ge - Ge) im Element	Si-Si-Si (Ge-Ge-Ge) im EASi ₂ (EAGe ₂)	Si-Si-Si (Ge-Ge-Ge) im Element
	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(°)
CaSi ₂ [*]	3.83	3.947	2.41	2.34	105	109
CaGe ₂ [*]	3.94	3.947	**	2.45	**	109
SrSi ₂	4.00	4.303	2.41	2.34	113	109
SrGe ₂	4.30	4.303	2.52	2.45	59-62	109
BaSi ₂	4.38-4.44	4.347	2.41	2.34	57-62	109
BaGe ₂ ^{**}	4.38 ^{>} -4.44 ^{***}	4.347	**	2.45	**	109

* TR3-Aufstellung

** freie Positionsparameter nicht bekannt

*** nach den Gitterkonstanten kann der Ba-Ba-Abstand nicht kürzer als im BaSi₂ sein

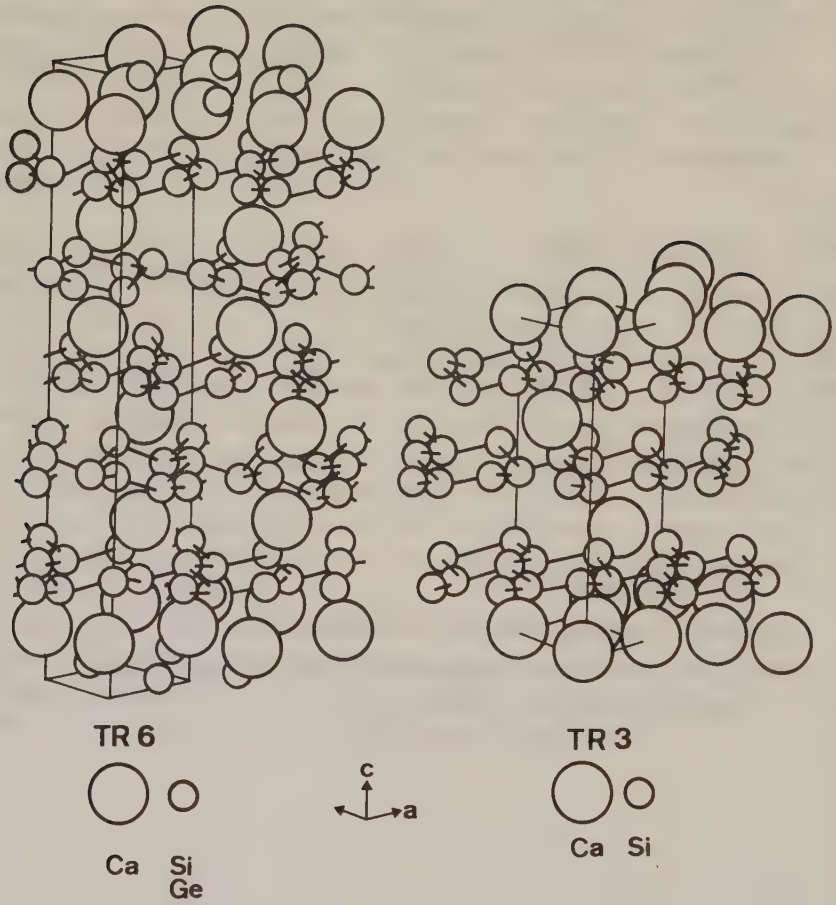


Abb.2: Atomanordnung in der TR 6- und der TR 3-Stapelvariante des CaSi_2

$\text{SrSi}_2^{(15,16)}$ kristallisiert kubisch, wobei die Silicium-atome einen dreidimensionalen Netzverband ausbilden (Abb.3). Dieser Raumnetzverband besteht aus flachen trigonalen Pyramiden, die gegeneinander verdreht sind. Dabei bilden die Basisatome der Pyramiden die Spitzen weiterer Pyramiden. Jedes Si-Atom besitzt drei nächste Si-Nachbarn, die einen Winkel von 113° einschließen, außerdem drei Strontium-Nachbarn, wobei die Sr-Sr-Abstände mit $4.00 \text{ \AA}$ erheblich kürzer als im Sr-Metall sind (Tab.2).

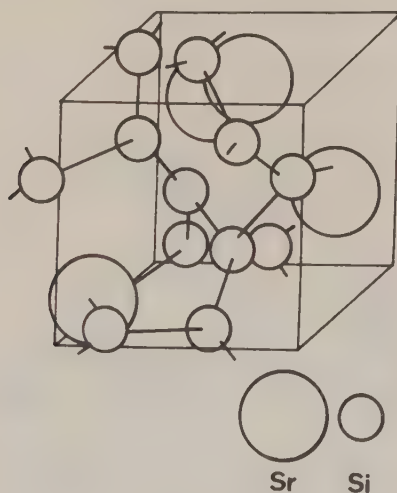


Abb.3: Atomanordnung im SrSi_2

Eine Gitteranalogie des Si-Teilgitters zu einer Element(V)-Struktur ist bisher nicht bekannt, aber verständlich. Wegen der weiträumigen dreidimensionalen Struktur müßten in einem reinen Element(V) sehr große Hohlräume entstehen.

$\text{SrGe}_2^{(17)}$, $\text{BaSi}_2^{(18)}$ und $\text{BaGe}_2^{(17)}$ sind isotyp und kristallisieren orthorhombisch unter Ausbildung isolierter Si_4^- (bzw. Ge_4^-) Tetraeder, die sich in den Lücken zwischen den Strontium- (bzw. Barium-) Atomen befinden (Abbildung 4).

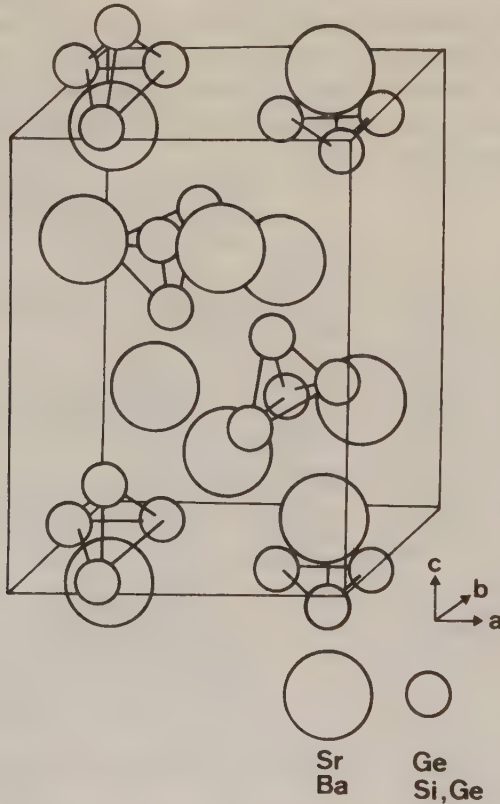


Abb.4: Atomanordnung in SrGe_2 , BaSi_2 u. BaGe_2

Diese Tetraeder sind leicht verzerrt, wobei die Kantenlänge etwa 3% vom Mittelwert abweicht. Die Si-Si- (bzw. Ge-Ge-) Valenzwinkel schwanken im BaSi_2 und SrGe_2 zwischen 57 und 62° (Tab.2). Die EA- EA- Abstände sind nicht kleiner als in den entsprechenden Metallen. Die isolierten Si_4^- (bzw. Ge_4^-) Tetraeder lassen nach dem KB-Konzept eine Gitteranalogie zur Struktur des weißen Phosphor erkennen.

B. I. 3. EA-Silicide und -Germanide der Stöchiometrie 3:4

Nach dem KB-Konzept erhalten die Element (IV)-Atome in den Verbindungen EA_3Si_4 bzw. EA_3Ge_4 eine gebrochene Formalladung. Dem entsprechend sollten die Si- bzw. Ge-Atome in zwei verschiedenen Koordinationszahlen auftreten. Dieses ist bei der über Einkristallaufnahmen gesicherten Struktur der Verbindung Ba_3Si_4 ⁽¹⁹⁾ tatsächlich der Fall. Diese Verbindung bildet im Si-Teilgitter isolierte Tetraeder aus, die stark verzerrt sind. Eine Tetraederkante ist so stark aufgeweitet, daß man nur zwei Si-Atomen die Koordinationszahl 3, den anderen beiden die Koordinationszahl 2 gegenüber Silicium zuordnen kann (Abbildung 5).

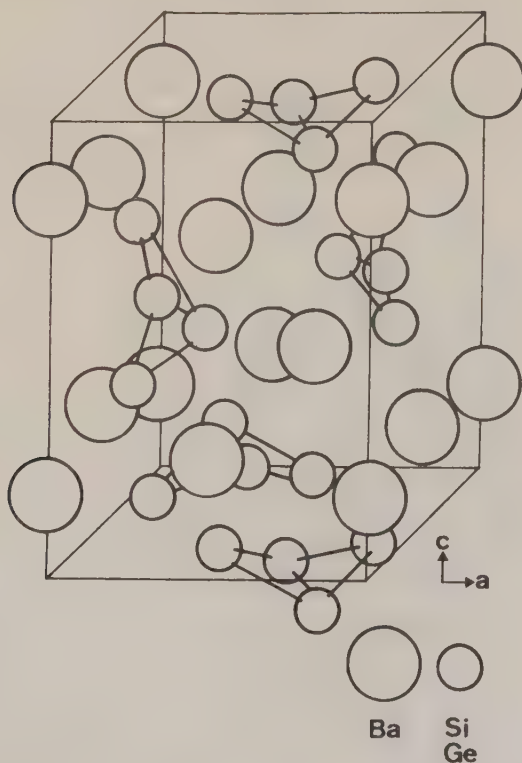


Abb. 5: Atomanordnung im Ba_3Si_4
u. Ba_3Ge_4

Die Si-Si-Abstände* sind mit $2.29 \text{ \AA}$ im Ba_3Si_4 kürzer als im elementaren Silicium, die durchschnittlichen Ba-Ba-Abstände mit $4.35 \text{ \AA}$ fast genau so groß wie im Ba-Metall. Nach eigenen Debye-Scherrer-Aufnahmen ist das Ba_3Ge_4 mit dem Ba_3Si_4 isotyp. Die Gitterkonstanten sind in der Tab. 24 verglichen.

Nach B.Eisenmann, H.Schäfer, K.H.Turban^(20,2) ist das Sr_3Ge_4 isotyp mit $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$ ⁽²⁾. In diesen liegen zweidimensional unendliche Bänder aus Element(IV)-Atomen vor, in denen Si_6 - bzw. Ge_6 -Ringe über jeweils gegenüberliegende Kanten verknüpft sind (Abb.6).

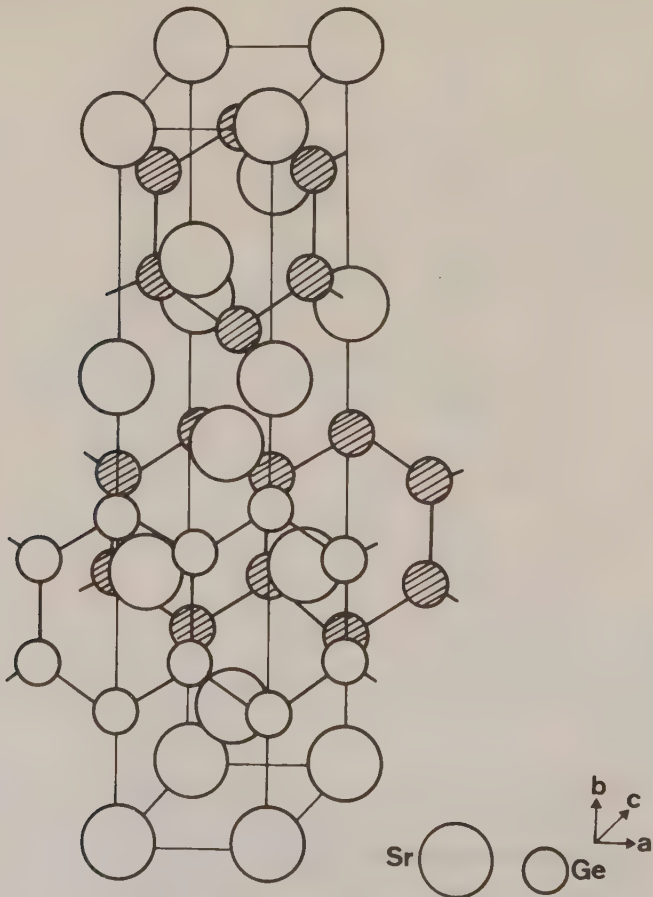


Abb.6: Atomanordnung im Sr_3Ge_4

* kürzeste Abstände

Die Bindungslängen (im Si-Verband von $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$) werden aber eher einer anderen Beschreibung gerecht, nach der Ketten wie in den EA-Monosiliciden und -Monogermaniden vorliegen. Diese Ketten sind gegenläufig, sodaß sich jeweils alle zweiten Si- (bzw.Ge-) Atome einander stark annähern. Dadurch lassen sich die Si- (bzw.Ge-) Atome abwechselnd der Koordinationszahl 2 bzw. 3 zuordnen.

In vielen Fällen lassen sich die EA-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen der zweiwertigen SE-Metalle chemisch und kristallchemisch vergleichen.

Dieses gilt auch für die Silicide und Germanide von Calcium und Strontium einerseits und Ytterbium und Europium andererseits. EuSi , EuGe und YbSi kristallisieren wie die EASi - und EAGe -Verbindungen im CrB -Typ. Ferner ist z.B. das $\text{EuGe}_2^{(22)}$ mit dem $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2^{(21)}$ isotyp. Beide enthalten gewellte Element(IV)-Sechsecknetze (Abb.7).

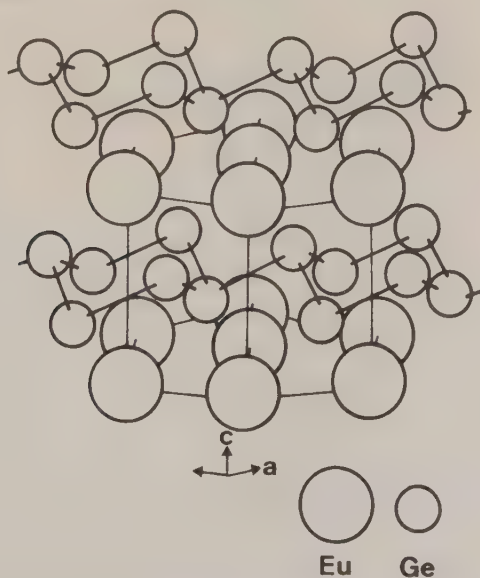


Abb.7: Atomanordnung im EuGe_2

Überraschend sind jedoch im EuGe_2 sowohl die Ge-Ge- wie auch die Eu-Eu-Abstände größer als in den reinen Elementen.

Im EuSi_2 ⁽²³⁾ wird ähnlich wie im SrSi_2 ein dreidimensionaler Silicium-Netzverband ausgebildet (Abbildung 8).

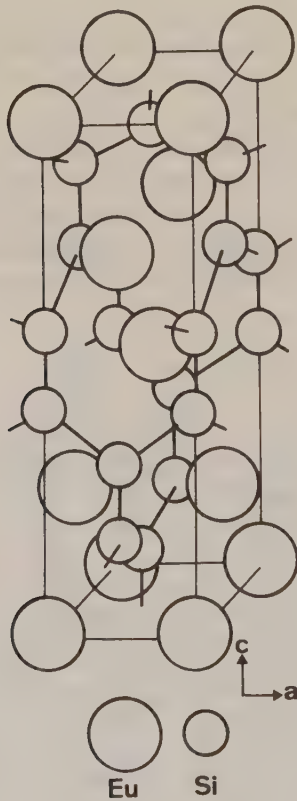


Abb.8: Atomanordnung im EuSi_2

Wegen der im Vergleich zum Strontium etwas geringeren Größe des Europiums unterscheidet sich der Raumnetzverband im Detail, vor allem in der Si-Si-Bindungslänge, die hier mit 2.26 Å kürzer als im Element ist (Tab.3).

Die Eu-Eu-Abstände sind größer als im Eu-Metall. Diese Abstandsverschiebung tritt im α -ThSi₂-Typ, der im EuSi₂ vorliegt, anscheinend öfter auf. Nach dem KB-Konzept ist eine solche Verschiebung nicht ohne weiteres verständlich.

Tab.3: Abstände und Valenzwinkel im EuSi₂ und SrSi₂ im Vergleich zu den Elementen (M: Metall)

	EuSi ₂	SrSi ₂
M-M im Silicid (Å)	4.29	4.00
M-M im Metall (Å)	3.989	4.303
Si-Si im Silicid (Å)	2.26	2.41
Si-Si im Element (Å)	2.34	2.34
Si-Si-Si im Silicid (°)	120	113
Si-Si-Si im Element (°)	109	109

In den Ytterbium-Verbindungen $\text{YbSi}_2^{(24)}$ und $\text{YbGe}_2^{(25, 26)}$ treten Strukturtypen auf, die bei den EA-Disiliciden und -Digermaniden nicht gefunden werden. Im $\text{YbSi}_2^{(24)}$ bilden die Si-Atome zweidimensional unendliche ebene Sechsecknetze. Die Si-Si-Abstände sind mit $2.18 \text{ \AA}$ erheblich kürzer als im Element. Die Ytterbium-Atome liegen zwischen den Si-Schichten, wobei die Yb-Yb-Abstände im Vergleich zum Element verkürzt sind (Abbildung 9).

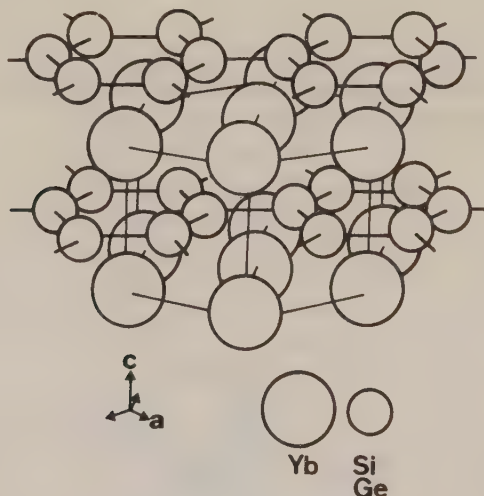


Abb.9: Atomanordnung im YbSi_2

Über die Kristallstruktur von YbGe_2 finden sich in der Literatur zwei Angaben. „ YbGe_2 “ kann entweder hexagonal im AlB_2 -Typ⁽²⁵⁾ mit ebenen Ge-Sechsecknetzen oder in der gleichen Raumgruppe im Th_3Pt_5 -Typ⁽²⁶⁾ aufgestellt werden. In beiden Aufstellungen ist YbGe_2 nicht stöchiometrisch und unterscheidet sich in der Zahl der nicht besetzten Ge-Plätze. In der AlB_2 -Aufstellung sind in den Ge-Sechsecknetzen ein Viertel der Plätze nicht besetzt, sodaß sich die Formel Yb_2Ge_3 ergibt. Die Th_3Pt_5 -Aufstellung läßt sich aus der des AlB_2 durch systematisches Nichtbesetzen von

einem Sechstel der Ge-Positionen ableiten. Daraus ergibt sich die Formel Yb_3Ge_5 . In der Th_3Pt_5 -Aufstellung betragen im „ YbGe_2 “ die Yb-Yb-Abstände 3.78 Å, die Ge-Ge-Abstände 2.59 Å. Pulveraufnahmen von YbSi_2 und „ YbGe_2 “ können sowohl im AlB_2 - wie auch im Th_3Pt_5 -Typ indiziert werden, diejenigen von Mischkristallen $\text{YbSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ dagegen nur im Th_3Pt_5 -Typ⁽²⁷⁾.

Die ebenen Si- (bzw. Ge-) Schichten in diesen Yb-Verbindungen ließen sich am einfachsten mit der Annahme eines Doppelbindungsanteiles deuten. Damit im Einklang wäre auch die kurze Bindungslänge Si-Si. Vor einer eingehenden Diskussion dieses Befundes scheint eine Präzisionsstrukturbestimmung sinnvoll.

B.II. Herstellung der hochreinen Verbindungen

B.II. 1. Herstellung der reinen EA-Metalle durch "Reaktive Destillation"

Die EA-Metalle Ca, Sr und Ba sind nur mit geringen Reinheitsgraden käuflich zu beziehen. In der Tab. 4 sind die Reinheiten käuflicher EA-Metalle verschiedener Firmen zusammengestellt.

Tab. 4 Reinheiten käuflicher EA-Metalle

Firma	Reinheit in Gew.%		
	Ca	Sr	Ba
Schuchardt	≥ 99.8	~ 99	≥ 99
Merck	98.5	o.A.	o.A.
Riedel de Haen	97-99	-	99.5
Fluka	99.5	o.A.	99.5
Alfa	99.5	99	99.5
Espi	99-99.9	99	99.5
Koch-Light	≥ 99	≥ 99	99
Fisher	o.A.	-	99

Seit der Entwicklung der Transistor-Technologie ist bekannt, daß Verunreinigungen einen drastischen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften ausüben können. Bei der Entwicklung neuer Reinigungsverfahren sind durch intensive Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern große Fortschritte erzielt worden.

Zu den klassischen Methoden der Stoffreinigung gehört die Destillation. Für die Herstellung, Reinigung, Handhabung und Analyse der SE- und EA-Metalle wurden besonders durch die Arbeiten der Spedding-Schule (Ames-Laboratory der US-Atomenergie-Kommission) Pionierarbeiten geleistet⁽²⁸⁾.

Bisher waren bei der Metall-Reinigung durch Destillation zwei Verfahren üblich: die normale Vakuum-Destillation und die Molekular-Destillation. Als Unterscheidungskriterium dient die mittlere freie Weglänge der Metallatome in der Gasphase. Bei der normalen Vakuum-Destillation werden empfindliche Metallsysteme durch den bei unzureichendem Vakuum hohen Restgasgehalt leicht kontaminiert. Dagegen wirkt sich die hohe Stoßzahl wegen der kleinen mittleren freien Weglänge der Metallatome in der Gasphase günstig auf die Getterwirkung in bezug auf nichtmetallische Verunreinigungen aus, weil die Wahrscheinlichkeit stark gesteigert ist, daß die Metallatome mit den Nichtmetallatomen zusammenstoßen, zu Verbindungen abreaktieren und abgeschieden werden. Bei der Molekular-Destillation verhindern Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen zwar die Kontamination empfindlicher Metallsysteme, doch ist die Getterwirkung wegen der großen mittleren freien Weglänge geringer.

Die Vorteile beider Verfahren verbindet die bei der Reinigung des Europiums⁽²⁹⁾ zuerst angewandte „Reaktive Destillation“(RD). UHV-Bedingungen vor und nach der Destillation verhindern eine Kontamination durch das Vakuum-Restgas. Während der Destillation beträgt der Metалldampfdruck 1 Torr, was eine Stoßzahl von 10^6 / sec und damit eine gute Getterwirkung zur Folge hat. Durch diesen Selbstgetterungseffekt wird die Pumpleistung des Systems beträchtlich erhöht.

Wegen der Ähnlichkeit der zweiwertigen SE-Metalle Europium und Ytterbium (AußenElektronenkonfiguration $6s^2$, abgesehen von halb bzw. ganz gefüllter 4f-Schale) mit den EA-Metallen Calcium, Strontium und Barium (AußenElektronenkonfiguration $4s^2, 5s^2$ bzw. $6s^2$) schien eine Reinigung der EA-Metalle durch RD aussichtsreich.

Zu dieser Metall-Reinigung durch RD werden hauptsächlich drei Apparaturen benötigt: eine UHV-Destillationsapparatur zur eigentlichen Destillation, eine Argonstraße zur Handhabung der gereinigten Metalle und ein Massenspektrograph zur Verfolgung der Reinigungsschritte und Prüfung der Reinheit.

Funkenfestkörpermassenspektrograph:

Die Fortschritte bei der Präparation Reiner Stoffe sind eng mit den Erfolgen verbunden, die die Spuren-Analytik errungen hat. Sie ermöglichte das Studium der Reinigungsvorgänge und deren Optimierung. Dazu haben im wesentlichen drei Untersuchungsmethoden beigetragen: die optische Spektroskopie (Emissions-, Flammen- und Atomabsorptionsspektroskopie), die Aktivierungsanalyse und die Festkörpermassenspektroskopie. Im Vergleich zu den beiden ersten Methoden besitzt die Festkörpermassenspektroskopie den großen Vorteil, daß in einem einzigen Experiment Kenntnis über alle vorliegenden Verunreinigungen - Metalle, Nichtmetalle, Verbindungen - gewonnen wird. Die Nachweisgrenzen liegen bei dieser Methodik im ppm- (parts per million) oder sogar im ppb- (parts per billion) Bereich.

Dennoch herrscht vielfach nicht einmal Klarheit über den Begriff der „Reinheit“. So sind Reinheitsangaben bei käuflichen Substanzen oft irreführend, weil nur der Gehalt an Metallen, selten jedoch auch der an Nichtmetallen berücksichtigt wird. Pauschale Angaben der Reinheit in Gewichtsprozent (die Zahl der „Neunen“) sind eigentlich nicht zulässig, da die Änderung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Verunreinigung an die Zahl der Fremdatome (ppm at) und nicht an ihr Gewicht (ppm wt) gekoppelt ist. Für leichte Fremdatome in einer schweren Matrix ergibt sich bei der Umrechnung von ppm at in ppm wt ein verzerrtes Bild: 1370 ppm at H z.B. in Barium bedeuten nur 10 ppm wt. Bei der Reinheitsbilanz muß daher mit Angaben im ppm at gerechnet werden, und zwar für alle vorliegenden Verunreinigungen - Elemente und Verbindungen - . Häufig ist jedoch aus Vergleichsgründen eine Berechnung in ppm wt nötig.

Der für die Analysen der vorliegenden Arbeit benutzte Festkörpermassenspektrograph (AEI MS 702) besteht im wesentlichen aus drei Teilen: der Ionenquelle, dem elektrischen und magnetischen Analysator und dem Ionen-Detektor. Zu den Analysen wurden zwei identische Proben mit sehr sorgfältig gereinigten Werkzeugen quaderförmig (etwa 2x2x6 mm) in der Argonstraße zugeschnitten,

auf die Tantalelektroden montiert und unter Argon in die Ionenquelle des Spektrographen eingebaut. Nachdem bis zu einem Vakuum von 10^{-8} Torr abgepumpt war, wurde die gesamte Oberfläche der Proben durch „presparking“ bis zu einer Tiefe von etwa 0.5 mm entfernt, bevor die eigentliche Analyse begann. (Die Reinigung der Oberfläche war beim Strontium-Ausgangsmetall infolge seiner faserigen Struktur sehr schwierig.) Mit einem pulsierenden Hochfrequenzfunken wurden die Proben langsam unter reproduzierbaren Bedingungen verdampft. Die entstandenen positiven Ionen der Matrix und der Verunreinigungen trafen nach ihrer Trennung in steigendem Masse:Ladung-Verhältnis auf eine Ionen-empfindliche Platte, die nach Abschluß der Analyse entwickelt wurde; sie enthielt das Massenspektrum.

Da gewöhnlich bei der Analyse Spektren bei steigenden Ionenströmen über einen Zeitraum integriert als Ladung gemessen aufgenommen werden, zeigen die entsprechenden einzelnen Linien verschiedener „Expositionen“ in ihrer Intensität eine deutliche Abstufung. Je nach Verunreinigungsgrad werden einzelne solcher Linien schon bei niedriger Exposition (=starke Verunreinigung) oder erst bei höherer Exposition (=geringe Verunreinigung) „gerade nachweisbar“.

Für eine grobe visuelle Auswertung nach der Zwei-Linien-Methode werden „gerade nachweisbare“ Expositionen verschiedener Matrixisotope mit solchen von Verunreinigungen verglichen, wobei das bekannte Häufigkeitsverhältnis der Isotope in einem Element ein Konzentrationsmaß liefert. Die Verunreinigungskonzentration c_i (ppm at) wird dann berechnet aus (30)

$$c_i = \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{I_s}{I_i} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot \frac{X}{100} \cdot 10^6$$

(Index s : standard

Index i : impurity

E : „gerade nachweisbare“ Exposition

I : Isotopenhäufigkeit

S : sensitivity-Koeffizienten (für unbekannte Systeme gewöhnlich als 1 angenommen)

X : Konzentration der Matrix, at%) .

Die Auswertung kann allerdings durch den Einsatz eines Fotodensitometers anstelle der visuellen Beobachtung und Verwendung einer realistischeren, dafür aber umfangreicheren Berechnungsgrundlage verfeinert werden. Ein Verfahren hierzu wurde von Dr. J. Muheim entwickelt. Ihm verdanke ich auch die Durchführung und die Ergebnisse aller massenspektrographischen Analysen (31).

Bei der Untersuchung der EA-Metalle wurde mit interner Standardisierung der Isotope ^{44}Ca , ^{87}Sr und ^{137}Ba und Empfindlichkeitskoeffizienten von 1 gearbeitet. Dabei wurde eine ausgezeichnete relative Reproduzierbarkeit erzielt. Der untersuchte Bereich erstreckte sich auf alle Verunreinigungen von 1 bis 280 atomaren Masseneinheiten.

In der Festkörpermassenspektrographie gelten metallische Verunreinigungen als auf $\pm 20\%$, nichtmetallische Verunreinigungen auf einen Faktor von 3 genau bestimmbar. Bei diesen für normale Analysen sehr hohen Fehlergrenzen ist allerdings zu bedenken, daß Verunreinigungen im ppm-Bereich auch von anderen Analysemethoden wenn überhaupt, dann nicht genauer erfaßt werden können. Eine weitere Schwierigkeit ist die fehlende homogene Verteilung der Verunreinigungen im ppm-Bereich, ferner das Fehlen geeigneter Standard-Proben.

Argonstraßensystem:

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metalle und Verbindungen wurden in einem Argonstraßensystem bearbeitet, das aus zwei hochvakuumdichten Kammern aus 18/8-Stahl bestand. Zwei Schleusen -eine mit einer Verlängerung für das abgeschmolzene Metall-Destillationsrohr- erlaubten das unabhängige Ein- und Ausschleusen in beiden Kammern, die durch ein Mittelstück miteinander verbunden waren. Die Fenster der Kammern bestanden aus Glas, da Plexiglas eine große Permeabilität für Sauerstoff und Wasser besitzt. Die Öffnungen für die Butyl-Gummihandschuhe konnten von innen vakuumdicht verschlossen werden und wurden nur geöffnet, wenn an den Kammern gearbeitet wurde. Eine Kammer enthielt eine Halbmikrowaage, auf der kontaminationsfrei reaktive Substanzen abgewogen werden konnten. Durch das Kammerensystem strömte dauernd regeneriertes Argon mit einer Geschwindigkeit von 50 lit/min, sodaß pro Stunde mehrere Wechsel der Argonatmosphäre erfolgten. Das Argon wurde über flüssiges Kalium, das zur Erhaltung einer blanken Oberfläche ständig gerührt wurde, und auf 600-700°C erhitzte Späne aus Cer-Mischmetall regeneriert. In gutem Zustand enthielt die Argonatmosphäre weniger als 1 ppm vol Sauerstoff und weniger als 0.1 ppm vol Wasser.

(Die verwendete Argonstraße wurde von Kaldis und Mollet konstruiert.)

UHV-Destillationsapparatur:

Für die Abtrennung metallischer und nichtmetallischer Verunreinigungen müssen unterschiedliche Prinzipien angewandt werden. Die Abtrennung metallischer Verunreinigungen kann mit Hilfe des Raoult-Gesetzes und der Knudsen-Gleichung diskutiert werden. Zur Entfernung nichtmetallischer Verunreinigungen sind ihre Löslichkeit in dem zu reinigenden Metall, die Flüchtigkeit der Metall-Nichtmetallverbindung, ihr Dissoziationsdruck und die Gasphasenreaktion wichtig. Zur eingehenderen Diskussion ist daher die Kenntnis der im zu reinigenden Metall vorhandenen

Verunreinigungen notwendig. In der Tab.5 sind die Meßergebnisse für die in der vorliegenden Untersuchung eingesetzten Metalle zusammengestellt. Es handelt sich im einzelnen um die EA-Metalle der Firma Merck-Schuchardt, München

Calcium CA 039

Strontium ST 148

Barium BA 013 .

Die Tab.5 zeigt, daß die massenspektrographisch bestimmten Reinheiten der EA-Ausgangsmetalle sich in Übereinstimmung mit den nominellen Daten der Lieferfirma befinden. Den größten Anteil an den Verunreinigungen bilden die nichtmetallischen Elemente H,C und O und die metallischen Elemente Mg,Ca,Sr und Ba. Der hohe Anteil an Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff ist eine Folge der außerordentlichen Reaktivität der Metalle Ca,Sr und Ba, der hohe Anteil an anderen EA-Metallen wohl eine Folge des geologischen Vorkommens wegen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien in den Mineralien. Es ist interessant festzustellen, daß jedes EA-Metall beträchtliche Mengen der anderen EA-Metalle enthält, die im PSE über oder unter ihm stehen. Calcium enthält viel Mg, viel Sr und wenig Ba; Strontium: wenig Mg, viel Ca und viel Ba; Barium: wenig Mg, (viel) Ca und viel Sr. Strontium und Barium enthalten im Gegensatz zum Calcium außerdem noch viel Mangan, das in Mineralien ebenfalls zweiwertig vorkommt.

Theoretische Grundlagen zur Abtrennung metallischer Verunreinigungen:

Aus dem Raoult'schen Gesetz und der Knudsen-Gleichung kann eine Beziehung abgeleitet werden, die zeitlich abhängig die Verdampfung metallischer Verunreinigungen beschreibt⁽³²⁾. Das Raoult'sche Gesetz gibt die Zusammensetzung der Gasphase über einer Lösung (fest oder flüssig) an:

$$y_i = \frac{p_i}{p_i + p_m} \approx \frac{p_i}{p_m} = \frac{p_{oi} \cdot x_i}{p_{om} \cdot x_m}$$

(i:impurity, m:matrix, y:Molenbruch in der Gasphase, p:Dampfdruck, p_o :Dampfdruck der reinen Phase, x:Molenbruch in der Lösung).

Tab. 5 Massenspektrographische Analysen der käuflichen EA-Metalle

	Ca		Sr		Ba	
	ppm at	ppm wt	ppm at	ppm wt	ppm at	ppm wt
H	430	11	3000	34	51000	371
C	280	84	2800	400	590	52
N	16	6	95	15	49	5
O	1100	440	1600	290	15000	1750
F	33	16			6	1
Na	14	8	< 2	< 1	240	40
Mg	780	473	3	< 1	410	73
Al	9	6	8	2	240	47
Si	51	36	650	200	19	4
S	33	27	2-8	1-3	2	1
Cl	6	6	2-30	1-10	53	14
K	24	23	3-30	1-15	15	4
Ca	-	-	3500	1600	1900	555
Cr	2	3				
Mn	18	25	140	90	160	64
Fe			< 1	< 1	8	3
Cu	4	7				
Zn	8	13				
As	2	3				
Sr	300	658	-	-	2900	1850
Ba	21	72	280	440	-	-
EAH	21	21	14-120	14-120	30	30
EAO	112	157	800	950	2200	2450
EAOH	140	199	4000	4700	720	802
EAf	56	83				
(EA) ₂ O	37	89	120	260		
OH	72	32	4000-40000	800-8000	180	22
H ₂ O	51	23	400-3700	80-700	580	76
C _n H _m	47	27	200-8000	50-1850	< 103	< 15
CO	19	13	6-80	2-25	17	4
COH	3	2				
Σ	3700	2600	< 69000	< 20900	< 76500	< 7900
Reinheit, experimentell	99.6	99.7	> 93.1	> 97.9	> 92.3	> 99.2
Reinheit, nominell laut Hersteller- angabe	> 99.8		~ 99		> 99	

Die Knudsen-Gleichung beschreibt den Verdampfungsvorgang. Für die Verdampfung der Matrix m gilt

$$K_m = \alpha_m \cdot p_m \cdot (2R \cdot T \cdot M_m)^{-\frac{1}{2}}$$

für die Verunreinigung i

$$K_i = \alpha_i \cdot p_i \cdot (2R \cdot T \cdot M_i)^{-\frac{1}{2}}$$

(K : Molzahl/(Zeit·Fläche))

α : Verdampfungskoeffizient (für Metalle ≈ 1)

M : Molekulargewicht

R : Gaskonstante

T : Temperatur).

Division beider Gleichungen ergibt

$$\frac{K_m}{K_i} = \frac{p_m}{p_i} \cdot \left(\frac{M_i}{M_m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die differentielle Menge dN_m , die in der Zeit dt verdampft, ist

(N : Molzahl)

$$dN_m = K_m \cdot \frac{N_m}{N_m + N_i} dt$$

bzw. für dN_i

$$dN_i = K_i \cdot \frac{N_i}{N_m + N_i} dt.$$

Division, Umformung und Integration ergibt

$$\frac{dN_m}{N_m} = \frac{K_m}{K_i} \cdot \frac{dN_i}{N_i}$$

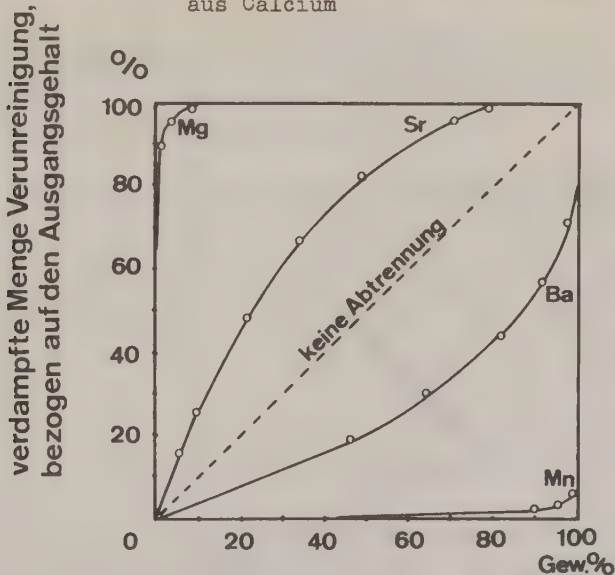
$$\log \frac{N_m}{N_m(0)} = \frac{K_m}{K_i} \cdot \log \frac{N_i}{N_i(0)}.$$

Substitution des Molenbruches gegen die eingesetzte Masse W_0 und die Konzentration der Verunreinigung in der Lösung zu Beginn c_{i0} liefert für eine bestimmte Masse in der Zeit t und der Konzentration c_{it} die Relation (32)

$$\log \frac{W_t}{W_0} = \frac{K_m}{K_m - K_i} \left\{ \frac{K_i}{K_m} \cdot \log \frac{c_{it}}{c_{i0}} - \log \frac{(100 - c_i)}{(100 - c_{i0})} \right\}$$

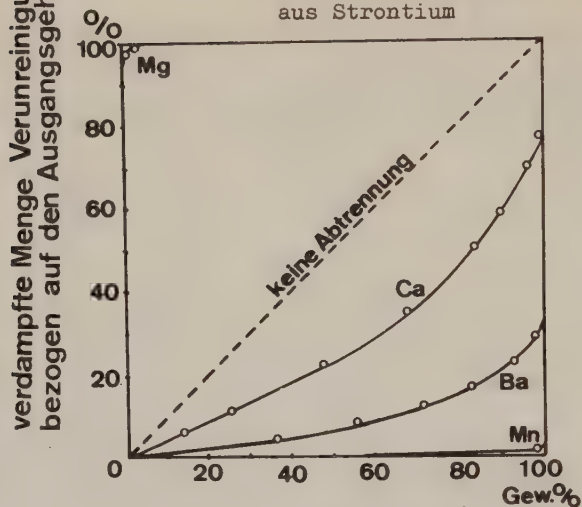
Daraus lassen sich Destillationsdiagramme berechnen, die zeitlich abhängig die Verdampfung einer Verunreinigung i in der Matrix m beschreiben (Abb. 10-12). Dargestellt ist auf der Abszisse „verdampfte Menge der EA-Matrix“ und auf der Ordinate „verdampfte Menge der Verunreinigung“. Besonders schwierig zu entfernen sind diejenigen Verunreinigungen, deren Destillationskurve nahe bei der Diagonalen verläuft. In dem Fall, daß nämlich Matrix und Verunreinigung gleich schnell verdampfen (=keinerlei Reinigungseffekt), ergibt sich die Diagonale als Destillationskurve.

Abb. 10: Destillationsdiagramm für die Abtrennung von Mg, Sr, Ba und Mn aus Calcium



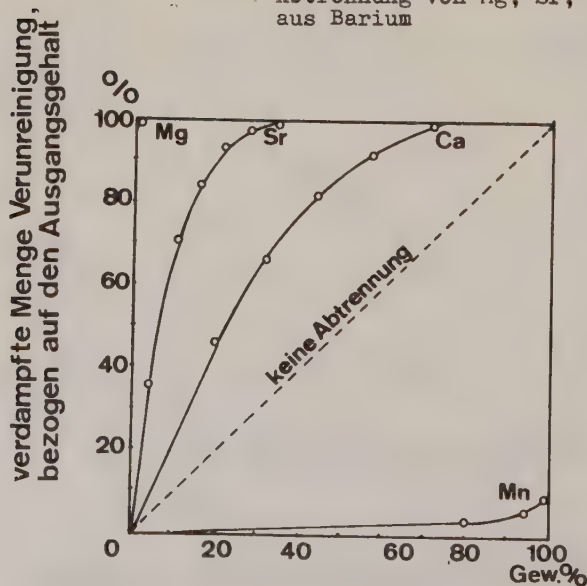
verdampfte Menge der Ca-Matrix
T=870°C

Abb.11: Destillationsdiagramm für die Abtrennung von Mg, Ca, Ba und Mn aus Strontium



verdampfte Menge der Sr-Matrix
T=770°C

Abb.12: Destillationsdiagramm für die Abtrennung von Mg, Sr, Ca und Mn aus Barium



verdampfte Menge der Ba-Matrix
T= 870°C

Die Destillationsdiagramme lassen folgendes Verhalten erwarten:
Matrix Calcium: Mg und Mn leicht, Sr mäßig und Ba schwierig zu entfernen;

Matrix Strontium: Mg, Ba und Mn leicht, Ca sehr schwierig zu entfernen;

Matrix Barium: Mg, Mn und Sr leicht, Ca relativ gut zu entfernen.

Theoretische Grundlagen zur Abtrennung nichtmetallischer Verunreinigungen:

Es soll nur die Abtrennung der nichtmetallischen Verunreinigungen Wasserstoff und Sauerstoff betrachtet werden, da für Stickstoff und Kohlenstoff nicht genügend thermodynamische Daten bekannt sind.

Das Sieverts'sche Gesetz beschreibt die Löslichkeit eines zweiatomigen Gases G_2 als Funktion des äußeren Partialdruckes p_{G_2} . Der Molenbruch gelöstes Gas x_{G_2} ist

$$x_{G_2} = k_G \cdot \sqrt{p_{G_2}} \quad .$$

Die Sieverts-Konstante k_G ist temperaturabhängig und kann aus der Löslichkeit der Metall-Nichtmetall-Verbindung im Metall und ihrem Dissoziationsdruck berechnet werden⁽³³⁾.

Für Wasserstoff als zweiatomiges Gas ergibt sich beispielsweise bei der Abtrennung aus einer Calcium-Matrix folgende Abschätzung: Der Dissoziationsdruck von CaH_2 beträgt bei $800^\circ C$ $p_{H_2} = 72$ Torr = 0.095 atm⁽³⁴⁾. Der Molenbruch gelöstes CaH_2 in Ca läßt sich dem Phasendiagramm Ca - CaH_2 entnehmen und beträgt bei $800^\circ C$ rund $x_{H_2} = 0.14$ ⁽³⁵⁾. Damit kann die Sieverts-Konstante bei $800^\circ C$ berechnet werden:

$$k_H = \frac{x_{H_2}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{0.14}{\sqrt{0.095}} = 0.45 \text{ atm}^{-\frac{1}{2}} \quad .$$

Bei einem Wasserstoffpartialdruck von rund 10^{-4} Torr = $1.3 \cdot 10^{-7}$ atm während der Destillation ist ein Molenbruch gelöster Wasserstoff von

$$x_H = 0.45 \cdot \sqrt{1.3 \cdot 10^{-7}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \quad \text{zu erwarten.}$$

Dieses entspricht 160 ppm at H.

Diese Rechnung, die selbstverständlich nur eine Abschätzung der Größenordnung des Wasserstoffgehaltes liefert, kann für verschiedene Temperaturen durchgeführt werden (Tab. 6).

Tab. 6 Abtrennung von Wasserstoff aus Calcium

Ca - H - System

t (°C)	k_H (atm ^{-1/2})	$x_H \cdot 10^6$ (= ppm at)
700	0.76	270
750	0.59	210
800	0.45	160

Wie die Tab. 6 zeigt, steigt im destillierten Ca-Metall im Bereich von 700 - 800°C der Wasserstoffgehalt mit sinkender Temperatur.

Die Tabellen 7 und 8 enthalten Abschätzungen des Wasserstoffgehaltes im destillierten Sr- und Ba-Metall.

Tab. 7 Abtrennung von Wasserstoff aus Strontium

Sr - H - System^(36,37)

t (°C)	k_H (atm ^{-1/2})	$x_H \cdot 10^6$ (= ppm at)
600	2.21	800
650	1.61	580
700	1.16	420

Tab.8 Abtrennung von Wasserstoff aus Barium

Ba - H - System^(36,38)

t (°C)	k_H (atm ^{-1/2})	$x_H \cdot 10^6$ (=ppm at)
700	2.80	1010
750	1.59	570
800	1.08	390

Die Tab.6 - 8 machen deutlich, daß in den destillierten EA-Metallen Wasserstoffgehalte zwischen 10^2 und 10^3 ppm at zu erwarten sind. Da diese Wasserstoffgehalte bei festgehaltener Sieverts-Konstante eine Wurzelfunktion des Partialdrucks Wasserstoff während der Destillation sind, bewirkt eine Herabsetzung des Partialdrucks um zwei Zehnerpotenzen durch Verwendung von Pumpen größerer Saugleistung nur eine Senkung des Wasserstoffgehaltes im destillierten Metall um eine Zehnerpotenz.

Um die Abtrennungsmöglichkeit der nichtmetallischen Verunreinigung Sauerstoff grob abschätzen zu können, wird der Quotient aus Sauerstoff-Konzentration (O/M) im Gas und in der Schmelze betrachtet⁽³⁹⁾:

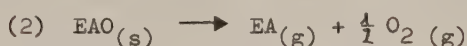
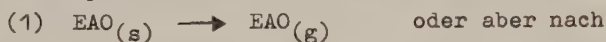
$$Q = \frac{(O/M)_{\text{Gas}}}{(O/M)_{\text{Schmelze}}}$$

Wenn $Q \ll 1$, kann Sauerstoff als Verunreinigung durch Destillation entfernt werden, da dann der Nenner des Quotienten gegenüber dem Zähler sehr groß ist und der „Sauerstoff“ im Rückstand der Destillation bleibt. Wenn $Q \gg 1$, kann Sauerstoff durch Vakuumschmelzen abgetrennt werden, da dann bevorzugt das Oxid verdampft und das gereinigte Metall zurückbleibt. Bei einem Q-Wert von ungefähr 1 enthält das Gas soviel Sauerstoff wie die Schmelze, und dann führen weder Vakuumschmelzen noch Destillation zu einer Abtrennung von Sauerstoff.

Zur Berechnung der Q-Werte für die Ca-,Sr- und Ba-Systeme müssen die thermodynamischen Daten der Verdampfung des Oxids und seiner Löslichkeit im Metall bekannt sein. Die Sauerstoff-Konzentration im Gas kann durch massenspektroskopische Verdampfungsexperimente z.B. nach der Knudsen-Methode bestimmt werden. Leider ergeben sich beim Vergleich der Meßdaten

verschiedener Autoren für die EA-Oxid-Verdampfung ebensovieler verschiedene Werte, da -wie in der Hochtemperatur-Chemie häufig- die Verwendung unterschiedlicher Tiegelmateriale zu widersprüchlichen Daten führt. Die EA-Oxide werden bei hohen Temperaturen leicht reduziert und reagieren z.B. mit Molybdän des Tiegelmateriale unter Bildung von Molybdaten (IV) (EAMoO_3) und Molybdaten (VI) (EAMoO_4)⁽⁴⁰⁾.

Je nach angewandten Versuchsbedingungen (Temperatur, Tiegelmaterial) verdampfen die EA-Oxide nach^(41, 42)



sowie komplizierteren Verdampfungsreaktionen, bei denen Verbindungen mit ungewöhnlichem Valenz-Zustand (EA_2O) oder Polymere (EA_2O_2 , EA_3O_3 u.dgl.) auftreten. Zur Abschätzung der ungefähren Größenordnung der Sauerstoff-Konzentration im Gas wird für alle drei EA-Oxide der Einfachheit halber Verdampfung nach (1) angenommen. Die Dampfdrucke der EA-Oxide sind in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 10^{-6} und 1 Torr tabelliert⁽⁴³⁾. Ihre Werte für die Destillationstemperaturen wurden graphisch extrapoliert. Die Dampfdrucke der EA-Metalle sind ebenfalls tabelliert⁽⁴⁴⁾, sodaß das $(\text{O/M})_{\text{Gas}}$ -Verhältnis berechnet werden kann (Tab. 9):

Tab. 9 Sauerstoff-Konzentration im Dampf der EA-Metalle

	t (°C)	p _{Oxid} (atm)	p _{Metall} (atm)	(O/M) _{Gas}
Ca	900	10^{-16}	10^{-3}	10^{-13}
Sr	800	10^{-16}	10^{-2}	10^{-14}
Ba	900	10^{-12}	10^{-3}	10^{-9}

Das Verhältnis $(\text{O/M})_{\text{Schmelze}}$ kann in erster Näherung durch den Molenbruch gelöstes Oxid x_{O} im Metall angenähert werden,

$$\text{da} \quad x_{\text{O}} = \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{O}} + N_{\text{M}}} \approx \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{M}}} \quad (N_{\text{M}} \gg N_{\text{O}})$$

N_i : Molzahlen

Nach Elliott ⁽⁴⁵⁾ beträgt die Löslichkeit des CaO in Ca bei 834 °C 0.15 at%, d.h. $x_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$, die des BaO in Ba bei 900°C 21.1 at%, d.h. $x_0 = 21 \cdot 10^{-1}$. Für die nicht bekannte Löslichkeit des SrO wird ein „mittlerer“ Wert von $x_0 = 10^{-2}$ angenommen. Damit ergibt sich (Tab.10):

Tab. 10 Abtrennung von Sauerstoff aus den EA-Metallen

	t (°C)	(O/M)Gas	(O/M)Schmelze	Q
Ca	900	10^{-13}	10^{-3}	$\ll 1$
Sr	800	10^{-14}	10^{-2}	$\ll 1$
Ba	900	10^{-9}	10^{-1}	$\ll 1$

Diese Abschätzung zeigt, daß die Q-Werte für die EA-Systeme von Ca, Sr und Ba sehr viel kleiner als 1 sind. Die Abtrennung der Sauerstoff-Verunreinigung durch Destillation sollte daher möglich sein.

Diese Abschätzung berücksichtigt allerdings nur ideale Verhältnisse, weil bei der Rechnung vom reinen Metall und vom reinen Oxid ausgegangen und keinerlei Wechselwirkung zwischen Metall und Oxid angenommen wird. Bekannt ist aber z.B. vom zweiwertigen SE-Metall Europium, daß EuO im Eu-Metalldampf bei relativ tiefen Temperaturen, bei denen eine Sublimation unwahrscheinlich ist, chemisch transportiert werden kann ⁽⁴⁶⁾.

Beschreibung der Apparatur und der Destillation

Die im einzelnen verwendete Destillationsapparatur wurde von Kaldis und Bischof konstruiert.

Der Pumpstand (Abb.13) besteht aus einer Rotationspumpe (1), einem Reservoir aus Pyrex(3), drei hintereinander geschalteten Quecksilberdiffusionspumpen aus Pyrex (4,5) (Saugleistung etwa 10 lit/sec) und einer Kühlfalle für flüssigen Stickstoff (6). Zwischen der Rotationspumpe und dem Reservoir befindet sich ein Hahn (2), sodaß bei erreichtem Vorvakuum die Rotationspumpe vom

System abgetrennt werden kann, da die Öldämpfe der heißen Rotationspumpe eine dauernde Kontaminationsquelle von Kohlenwasserstoffen sind. Nach der Kühlfalle ist an dem Pumpstand ein UHV-Manometer (7) (Veeco-Röhre für Anschluß an Balzers IMG U 1), der Analysator eines Quadrupolmassenspektrometers (8) (Balzers QMG 101) und die Destillationskolonne (9) angeschlossen.

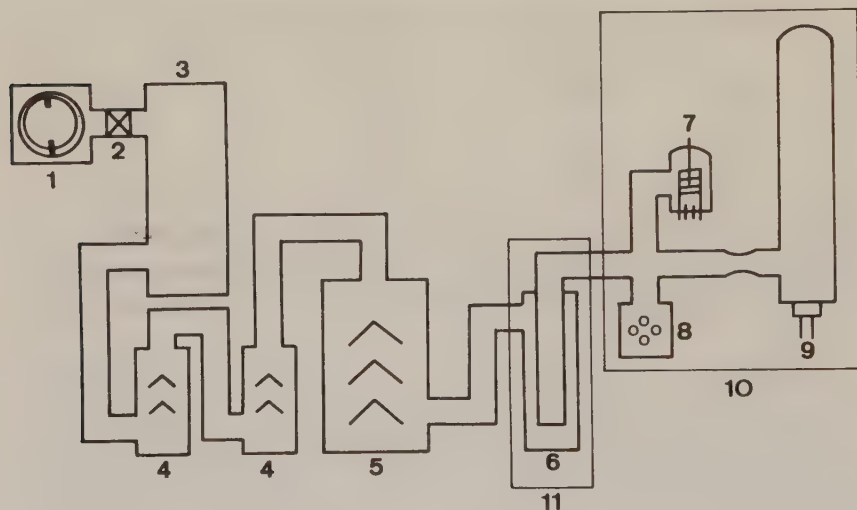


Abb.13: Schematische Darstellung der UHV-Destillationsapparatur

Mit dem UHV-Manometer konnten Vakua zwischen 10^{-3} und 10^{-11} Torr gemessen und mit dem Quadrupolmassenspektrometer konnte das Vakuum-Restgas im Bereich zwischen 1 bis 400 a.m.u. analysiert werden. Ohne auszuheizen erreicht der Pumpstand bei dichter Apparatur ein Vakuum von 10^{-6} bis 10^{-7} Torr, da auf der Oberfläche von Glas und Quarz sich Wasserschichten befinden, die fest haften und nur schwer abgepumpt werden können. Durch 24-stündiges Ausheizen des Destillationsrohres, des UHV-Manometers und des

Analysators bei 300°C (10) und 12-stündiges Ausheizen der Kühlfalle (11) bei laufenden Diffusionspumpen konnte diese Wasserschicht entfernt und ein Endvakuum von 10^{-10} Torr im kalten Zustand bei leerer Apparatur erreicht werden.

Diesen Effekt verdeutlichen zwei Massenspektren, die vor und nach dem Ausheizen aufgenommen wurden (Abb.14,15).

Dargestellt ist auf der Abszisse der Massenbereich 1 bis 100 a.m.u. und auf der Ordinate die relative Intensität des Ionenstromes.

Im Spektrum vor dem Ausheizen bildet bei einem Gesamtdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr der H_2O^+ -peak bei 18 a.m.u. den größten Ausschlag, gefolgt von OH^+ , H_2^+ und CO^+ . Nach dem Ausheizen ist bei einem Gesamtdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ Torr der Wasserpeak bei 18 a.m.u. stark verkleinert, während nun H_2^+ und CO^+ die größten peaks darstellen.

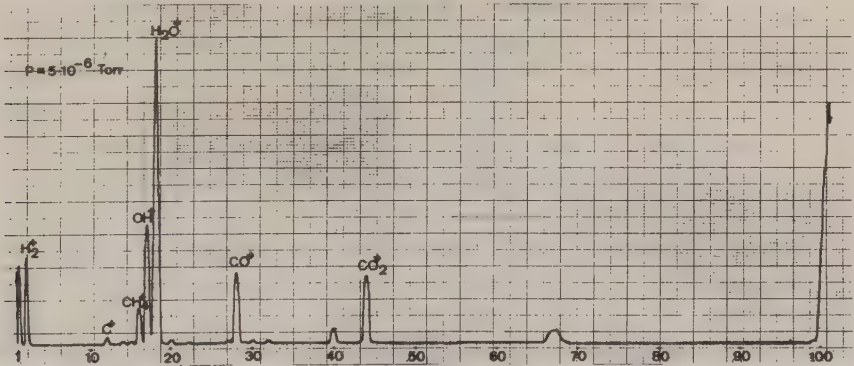


Abb.14: Quadrupolmassenspektrum des Vakuum-Restgases vor dem Ausheizen

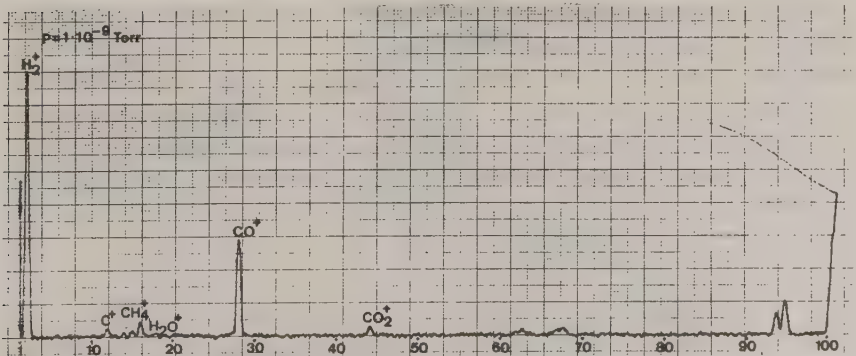


Abb.15: Quadrupolmassenspektrum des Vakuum-Restgases nach dem Ausheizen

Das Kolonnensystem bestand aus einem Molybdäntiegel (4), in den ein Zylinder aus Mo-Blech (3) eingepaßt war. Im oberen Teil des Zylinders waren in verschiedener Höhe fünf Segmente aus Mo-Blech („kaltes“, mittleres und „heißes baffle“) angebracht, auf denen die reinen Metalle kondensieren sollten. Nach oben war der Zylinder mit einem Deckel abgeschlossen, der ein Loch zum Entweichen der Metaldämpfe und Gase enthielt.

Die Destillationskolonne aus Molybdän wurde nach 30-minütigem Kochen in konzentrierter HCl (Merck p.a.) sehr gründlich mit destilliertem Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen mehrere Stunden bei 1800 - 2000 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Dabei wurde das Kolonnensystem silberweiß und hochglänzend. Gleichzeitig verlor es einen großen Teil der gelösten Gase, die auf Grund der pulvermetallurgischen Herstellung in reduzierender Atmosphäre aus Wasserstoff und Kohlenoxid noch in ihm enthalten waren.

Das Kolonnensystem stand im Destillationsrohr auf einem Molybdänsockel (7), der mit drei Mo-Stangen (8) auf einem Ring aus 18/8-Stahl (11) befestigt war. Der Mo-sockel enthielt eine Bohrung für das Wolfram-Rhenium-Thermoelement (6) (97% W - 3% Re, 75% W - 25% Re), mit dem die Temperatur des Kolonnenbodens gemessen wurde. Der relative Temperaturgradient des Kolonnensystems konnte mit einem Strahlungs-pyrometer ermittelt werden. Geheizt wurde die Mo-Kolonne über eine Spule (5) mit hochfrequentem Wechselstrom (HF), wobei gleichzeitig das Quarzrohr von außen mit einer Brause (1) gekühlt wurde.

Optimale Bedingungen wurden bei einem Dampfdruck der EA-Metalle von 1 bis 3 Torr erhalten. Daraus ergaben sich die Destillationstemperaturen für Ca : $t = 870^{\circ}\text{C}$ ($p_{\text{Ca}} \approx 3$ Torr), für Sr : $t = 770^{\circ}\text{C}$ ($p_{\text{Sr}} \approx 2$ Torr) und für Ba : $t = 870^{\circ}\text{C}$ ($p_{\text{Ba}} \approx 1$ Torr). Die Windungszahl der Spulen, ihr Durchmesser und ihre Position wurden bei einem Generator-output von 0.5 kW so gewählt, daß diese Temperaturen erreicht wurden.

Durchführung der Destillation:

Die EA-Metallschnitzel (~ 35 g Ca, ~ 70 g Sr, ~ 100 g Ba) wurden in der Argonstraße in das Kolonnensystem abgefüllt, in einem verschlossenen Vorratsgefäß zur Destillationsapparatur gebracht und unter Argon in das Destillationsrohr eingeschmolzen. Nach dem Abpumpen bis zu einem Vakuum von 10^{-6} Torr wurde das Kolonnensystem 24 h bei 300°C ausgeheizt. Die Kühlfalle durfte in diesem Fall nicht erhitzt werden, da das Quecksilber sonst die EA-Metalle kontaminiert. Nach dem Erkalten erreichte das Vakuum einen Wert von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr, fiel aber 2 - 5 min nach dem Einschalten des Generators auf einen Wert von 10^{-3} Torr ab, da nun die im EA-Metall gelösten Gase beim Erhitzen ausgetrieben wurden. Das Vakuum-Restgas-Spektrum zeigte, daß die EA-Metalle neben großen Anteilen H^+ , H_2^+ , H_2O^+ und CO^+ auch Kohlenwasserstoffe $\text{C}_1\text{H}_{\dots}$ bis $\text{C}_6\text{H}_{\dots}$ abgaben. Deshalb mußte für einige min der Hahn zur Rotationspumpe geöffnet werden, um Entladungen während der HF-Übertragung zu vermeiden. Nach 15 - 20 min stabilisierte sich das Vakuum und erreichte einen Wert von 10^{-5} Torr, wobei das Restgas vorwiegend aus Wasserstoff bestand.

Die Destillationsdauer betrug für die Ca-Destillation etwa 8 h und für die Ba-Destillation etwa 24 h. Das Studium des Destillationsdiagrammes (Abbildung 16) für die Sr-Destillation zeigt, daß eine starke Anreicherung der Ca-Verunreinigung gegen Ende der Destillation zu erwarten ist. Um überhaupt einen Reinigungseffekt in bezug auf Ca zu erhalten (Ausgangsgehalt: 3500 ppm at), muß die Destillation bei Verdampfen von etwa 40 Gew.% Sr-Matrix abgebrochen werden, da dann erst 15 Gew.% Ca - Verunreinigung destilliert ist. Der günstigste Zeitpunkt zum Abbruch des Experimentes wurde mit Hilfe von Radiogrammen ermittelt, die mit dem radioaktiven Isotop ^{192}Ir aufgenommen wurden.

Nach Abschluß der Destillation wurde das Destillationsrohr unter Hochvakuum von der Apparatur abgeschmolzen und in der Argonstraße geöffnet. Nach massenspektrographischen Analysen von Proben verschiedener „baffles“ wurde der Teil mit dem größten Reinheitsgrad ein zweites Mal UHV-destilliert, und zwar 20 - 25 g Ca des mittleren, 30 - 40 g Sr des „kalten“ und 50 - 60 g Ba des „heißen baffles“.

Die Tabellen 11 - 13 zeigen die massenspektrographischen Analysen verschiedener baffles der ersten und zweiten UHV-Destillation.

Tab. 11 Massenspektrographische Analysen von
UHV-destilliertem Calcium

	1. UHV-Destillation			2. UHV-Destillation		Peterson ⁽⁴⁷⁾
	heißes	ppm at mittleres baffle	kaltetes	ppm at heißes	ppm wt baffle	
H	75	140	1100	230	6	50-200
C	27	10-140	14	3	1	
N						2-10
O	100	220	220	36	14	10-50
F	58	8	1			
Na	8	6	10	23	13	
Mg	130	11	110	9	5	< 500
Al	23	19	1	3	2	
Si	4	3	1	3	2	
S	4	2	1			
Cl	43	8	1	12	10	
K	12	8	1	1	1	
Cr						
Mn	270	64	2	13	18	10
Fe						
Cu						
Zn						
Sr	35	20	110	53	116	< 500
Ba	200	33	2	16	55	
CaH	7	3	2	3	3	
CaO	8	42	12	2	2	
CaOH	8	5	20			
CaF	140	8	< 1			
Ca ₂ O	4	8	8			
OH						
H ₂ O						
C _n H _m	31	10	9	15	7	
CO	< 4	< 2				
COH						
Σ	1190	660	1600	420	260	< 1270
Reinheit %	99.88	99.93	99.84	99.96	99.97	> 99.87

Tab. 12 Massenspektrographische Analysen von
UHV-destilliertem Strontium

	1. UHV-Destillation			2. UHV-Destillation		Peterson (3)
	heißes	ppm at mittleres baffle	kaltes	ppm at kaltes	ppm wt baffle	ppm wt
H	70	*	56	450	5	350
C	30-400	80-400	20-700	45	6	200
N	4	5	3	13	2	60
O	10-110	140	30-600	96	18	500
F						
Na	2	1	6	17	4	
Mg	15-40	20-90	26	35	10	< 500
Al	2-14		5			
Si	40					
S	1	2	< 1	12	4	
Cl	2	2	< 1	11	4	
K	7	1	< 1	18	8	
Ca	630	380	350	900	410	< 1000
Ti	5	2	< 1	< 1	1	
Mn	5	3	< 1	5	3	50
Fe	2	2				15
Ba	110	12	1	8	12	< 1000
SrH	14	13	16	37	37	
SrO	54	8	4	24	28	
SrOH	22	7	2	21	25	
SrF				33	72	
Sr ₂ O	22	7	4			
OH		2	< 1			
H ₂ O		2	< 1			
C _n H _m	86	82	90	71		
CO			13	6		
COH						
Σ	< 1650		< 1800	2000	735	< 3200
Reinheit %	> 99.84		> 99.82	99.80	99.93	> 99.68

* 8000-5000 ppm at,
90-600 ppm wt infolge heterogener Verteilung

Tab. 13 Massenspektrographische Analysen von
UHV-destilliertem Barium

	1. UHV-Destillation		2. UHV-Destillation		Peterson ⁽⁴⁸⁾
	ppm at heißes baffle	ppm at kaltes baffle	ppm at heißes baffle	ppm wt baffle	
H	930	1600	*	*	
C	6	52	9	1	35
N	7	22	18	2	73
O	310	1200	*	*	
F		2	5	1	
Na	7	3	10	2	
Mg	3	13	< 1	< 1	< 50
Al	< 1	< 1	< 1	< 1	< 50
Si	3	2	< 1	< 1	< 50
S					
Cl	14	20	31	8	
K	< 1	1	1	1	
Ca	95	410	9	3	< 50
Mn	13	81	29	8	80
Fe	2	2	< 1	< 1	23
Cu	< 1	< 1	< 1	< 1	< 50
Zn	< 1	< 1	< 1	< 1	
Sr	120	590	4	2	50
BaH	15	27	14	14	
BaO	44	< 93	17	19	
BaOH	1	< 34	6	7	
OH	1	4	< 1	< 1	
H ₂ O		5	< 1	< 1	
C _n H _m	47	88	< 59	11	
CO	5	6	< 1	< 1	
N ₂		8	8	< 1	
Σ	< 1640	< 4300	< 1480	< 150	< 510
Reinheit %	> 99.84	> 99.57	> 99.85	> 99.985	> 99.95

* Werte 1.UHV-D., heißes baffle

Destillationsergebnisse:

Die massenspektrographischen Analysen zeigen, daß das von den Destillationsdiagrammen her erwartete Verhalten erfüllt wird. Die Verunreinigungen, deren Destillationskurve oberhalb der Diagonalen verläuft, sind leicht abzutrennen. Ihre Konzentrationen sind in verschiedenen baffles geringer als im Ausgangsmetall, wobei das Konzentrationsmaximum im „kalten baffle“ liegt. Umgekehrt sind die Verunreinigungen, deren Destillationskurve kurz unterhalb der Diagonalen verläuft, schwieriger zu entfernen. In den verschiedenen baffles zeigt dann das „heiße“ das Konzentrationsmaximum.

Im Vergleich zu den von Peterson^(47, 37, 48) (US-Atomenergie-Kommission) destillierten EA-Metallen besitzen die durch RD gereinigten sehr deutlich geringere Gehalte an metallischen Verunreinigungen, wie die Tabelle 14 zeigt (für Sr wurden die Werte der 1. UHV-D., „kaltes baffle“ eingesetzt):

Tab. 14 Reinheiten der UHV-destillierten EA-Metalle

Reinheiten in bezug auf metallische Verunreinigungen
(Gew.%)

	RD	Peterson (47, 37, 48)
Ca	99.98	99.90
Sr	99.98	99.75
Ba	99.998	99.96

Die Reinheiten in bezug auf metallische Verunreinigungen lassen sich sicherlich noch um einen Faktor von mindestens 10 steigern, wenn bei der Destillation von Metallen ausgegangen wird, die aus ultra-reinen und nicht nur p.a. -Salzen synthetisiert wurden. Bei dem heutigen Stand der Ionenaustauscher-Chromatographie können im Handel Ca-, Sr- und Ba-Salze bezogen werden, die nur etwa 10 - 20 ppm wt metallische Verunreinigungen enthalten. Aus diesen Salzen müßten via Carbonate die Oxide präpariert werden, die anschließend aluminothermisch mit hochreinem Aluminium zu Ausgangsmetallen für die Destillation reduziert werden

könnten, die um einen Faktor 50-200 geringere Konzentrationen an EA-Metall-Verunreinigungen enthalten.

Die Gehalte der nichtmetallischen Verunreinigungen Wasserstoff und Sauerstoff sind bei der doppelten RD ebenfalls stark reduziert worden. Die H- und O-Gehalte liegen im doppelt destillierten Calcium um Faktoren von 2 bzw. 40 geringer als im Ausgangsmetall. Beim Strontium betragen diese Faktoren 6 bzw. 30 und beim Barium 50 bzw. 900.

Die durch doppelte UHV-Destillation erhaltenen EA-Metalle stellen die bisher reinsten Präparate dar. Sie fielen in der Destillationskolonne z.T. in Form von Einkristallen bis zu 2x2 mm an und zeigten häufig als Wachstumsflächen $\{110\}$ -Rhombendodekaederflächen. In Lehrbüchern werden die EA-Metalle häufig als silber-weiße Metalle beschrieben. Sie zeigten jedoch in der von mir gereinigten Form einen messingfarbenen Ton, der beim Calcium noch schwach ausgeprägt, beim Strontium und Barium jedoch stärker ist. Frische Schnittflächen dieser Metalle wiesen ebenfalls die gelbe Tönung auf, sodaß eine Anlauf-Färbung sicherlich ausgeschlossen ist. Das künstliche Licht in der Argonkammer verstärkt allerdings den Farbeindruck, doch zeigt die Betrachtung der in Ampullen eingeschmolzenen Ca- und Sr-Präparate ebenfalls die gelbliche Färbung bei Tageslicht.

Reines Barium ist sehr reaktiv und verliert seine Färbung innerhalb weniger Minuten selbst bei frisch gegetterter Atmosphäre und verfärbt sich dunkel. Reines Strontium verfärbt sich bei leichter Kontamination silber-weiß (hochglänzend wie Chrom), während reines Calcium bei Kontamination langsam dunkler wird.

B. II. 2. Synthese der Silicide und Germanide

B. II. 2. 1. Probleme und Schwierigkeiten

Die Synthese hochreiner EA- und SE-Silicide und -Germanide in phasenreiner Form erweist sich aus mehreren Gründen als schwierig:

(1) Die EA- und SE-Metalle sind gegenüber nichtmetallischen Elementen sehr reaktiv.

Es ist schon lange bekannt, daß die EA- und die SE-Metalle, besonders im heißen Zustand, sehr reaktive Gettermaterialien für nichtmetallische Elemente sind. So nehmen z.B. heiße SE-Metalle Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft auf, weiterhin Kohlenstoff und Sauerstoff aus Kohlendioxid, Kohlenstoff und Wasserstoff aus Öldampf von Rotationspumpen und Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasserdampf⁽⁴⁹⁾. Selbst geringste Spuren Wasserstoff in einer sehr wirksam gereinigten Edelgasatmosphäre konnten Spedding und Beaudry⁽⁴⁹⁾ durch Zunahme der Gitterkonstanten der so aufbewahrten SE-Metalle gegenüber den elektropolierten Metallen nachweisen. Daher ist es selbst bei Präparaten, die in Schliiffampullen mit metallischem Kalium als Getter aufbewahrt werden, sehr schwierig, eine einmal erzielte Reinheit aufrecht zu erhalten.

(2) Die EA- und SE-Metalle besitzen bei den Präparationstemperaturen zwischen 1000-1300 °C einen beträchtlichen Dampfdruck.

Daher sind beim Schmelzen Verdampfungsverluste zu erwarten, falls nicht in einem geschlossenen Tiegel gearbeitet wird, dessen Deckel heißer ist als der Boden. In einem „offenen“ System darf daher nur bei Temperaturen geschmolzen werden, die geringfügig über dem Schmelzpunkt der Verbindung liegen. Zur Vermeidung größerer Temperaturanstiege durch die freiwerdende Reaktionswärme dürfen die Legierungspartner nur jeweils in kleineren Portionen zugegeben werden. In den synthetisierten Verbindungen ist dann allerdings der Dampfdruck der EA- und SE-Komponente bedeutend geringer als im Metall, wie Tab. 15 es am Beispiel des Ca-Si-Systems es verdeutlicht^(44,50).

Tab. 15 Ca-Dampfdruck über Ca-Metall und CaSi_2

Ca-Dampfdruck	bei	über Ca-Metall ⁽⁴⁴⁾	über CaSi_2 ⁽⁵⁰⁾
	1050°C	10 Torr	10^{-2} Torr
	1200°C	100 Torr	10^{-1} Torr

Die Synthese von YbSi_2 und YbGe_2 führt wegen des sehr hohen Dampfdruckes von metallischem Ytterbium bei einer Temperatur von über 1000°C in einem offenen System nicht zu stöchiometrischen Präparaten, weil große Verdampfungsverluste eintreten. Die gewünschte stöchiometrische Zusammensetzung des Disilicids (oder Digermanids) kann durch Schmelzen eingewogener Mengen einer Yb-reichen und einer Yb-armen Legierung erzielt werden, deren chemische Analysen den genauen Yb-Gehalt ergaben. Allerdings ist die Stöchiometrie dieser Präparate nur innerhalb der Genauigkeit der chemischen Analysen (zwischen 0.5 - 1 % rel. Metallgehalt) einstellbar.

(3) Die Elemente Silicium und Germanium sind bei höheren Temperaturen sehr aggressiv und bilden mit den Tiegelmaterialien sehr leicht chemische Verbindungen.

So reagiert z.B. Silicium bei erhöhter Temperatur mit 79% aller chemischen Elemente unter Bildung binärer Verbindungen⁽⁵¹⁾. Auch die in der Hochtemperaturkristallzucht üblichen Tiegelmaterialien Molybdän, Wolfram und Tantal reagieren bei erhöhter Temperatur mit Silicium unter Bildung von Siliciden. Die Kontamination der synthetisierten Präparate durch die Tiegelmaterialien kann allerdings massenspektrographisch kontrolliert werden. Dabei ist zu erwarten, daß mit wachsender Präparationstemperatur der Gehalt an Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial stark steigt.

(4) Von den im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit notwendigen zehn Phasendiagrammen der EA- und SE-Metalle mit Silicium und Germanium sind nur vier annähernd bekannt.

Daher mußte ein großer Teil der Verbindungen nach dem Verfahren von „trial and error“ hergestellt werden. In der Tab.16 sind die bekannten (+) und die nicht bekannten (-) Phasendiagramme aufgeführt.

Tab.16 Kenntnis der Phasendiagramme der EA- und SE-Metalle mit Si und Ge

	Ca	Sr	Ba	Eu	Yb
Si	+(52)	+(52)	+(52)	-	-
Ge	-	+(53)	-	-	-

Wie die Tab.17 zeigt, schmilzt ein Teil der Verbindungen nicht kongruent (k), sondern peritektisch (p).

Tab.17 Schmelzverhalten der Silicide und Germanide

CaSi	k	CaSi ₂	p(?) ⁽⁵⁴⁾		EuSi ₂	
CaGe		CaGe ₂			EuGe ₂	
SrSi	k	SrSi ₂	k		YbSi ₂	
SrGe	k	SrGe ₂	p	Sr ₃ Ge ₄	p	YbGe ₂
BaSi	p	BaSi ₂	k(?)	Ba ₃ Si ₄	p	
BaGe		BaGe ₂		Ba ₃ Ge ₄		

Das bedeutet, daß peritektisch schmelzende Verbindungen aus der langsam erstarrenden Schmelze nicht phasenrein hergestellt werden können, weil der solidus nicht die gleiche Zusammensetzung besitzt wie der liquidus.

Bei den 1:2-Verbindungen der EA-Metalle mit Si und Ge kommt als Schwierigkeit hinzu, daß beim Übergang flüssig-fest eine starke Volumenänderung auftritt. Dadurch wird die Bildung größerer Einkristalle erschwert.

B. II.2.2. Hier gewählte Darstellungsmethoden

Eine Präparationsmethode, die gleichzeitig alle in den vier Punkten aufgeführten Schwierigkeiten umgeht, ist bisher nicht bekannt. Es wurde daher entschieden, die Verbindungen nach zwei Verfahren herzustellen. Einkristalle von kongruent schmelzenden Verbindungen wurden in elektronenstrahlgeschweißten Molybdän-tiegeln dargestellt, peritektisch schmelzende polykristalline Verbindungen in einem Hochfrequenzschwebeboot. Vor- und Nachteile beider Methoden sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Tab. 18 Vor- und Nachteile der beiden Syntheseverfahren

	Molybdän-Tiegel	Schwebeboot
Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit	hochvakuumdicht	hochvakuumdicht
Hoher Dampfdruck der Metalle	keine Verluste	bei Erschmelzen kleiner Mengen keine oder geringe Verluste
Reaktivität von Si und Ge	geringe Kontamination	keine Kontamination
Schmelzverhalten	Synthese nur für kongruent schmelzende Verbindungen	bei schnellerem Abkühlen keine Ausscheidung anderer Phasen

Zur Synthese der Silicide und Germanide wurden folgende Elemente eingesetzt:

Ca, Sr, Ba: UHV-destillierte Metalle

Eu, Yb : „Research Chemicals“, >99.9 %

Si, Ge : „electronic grade“-Qualität, hochohmig, >99.99%;
im Stahlmörser zerkleinert, mit p.a.-HCl mehrere
Stunden gekocht, mit dest. H₂O gespült, getrocknet .

B. II.2.3. Synthese von kongruent schmelzenden Verbindungen

Die Verwendung von Tiegeln aus hochschmelzenden Metallen wie Molybdän (Schmelzpunkt M.P.: 2600°C), Wolfram (M.P.: 3400°C) und Tantal (M.P.: 3000°C) für die Zucht von Einkristallen ist heute allgemein gebräuchlich ⁽⁴⁶⁾. Um Änderungen der Zusammensetzung durch Verdampfen einer flüchtigen Komponente zu vermeiden, müssen die Tiegel zweckmäßigerweise durch Elektronenstrahl-Schweißen verschlossen werden. Dabei muß eine sehr wirksame Kühlung der unteren Tiegelhälfte ebenfalls das Abdampfen leicht flüchtiger Komponenten verhindern, weil nur bei einem Vakuum, das besser als 10^{-4} Torr ist, geschweißt werden kann.

In der Praxis wurden stöchiometrische Gemische der EA-Metalle mit Silicium und Germanium in bei $1800-2000^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum ausgeheizten Molybdän-Tiegeln (Länge: 120 mm, Durchmesser: 18 mm, Wandstärke: 1.5 mm) in der Argon-Kammer so abgefüllt, daß das Si bzw. Ge die EA-Metallschnitzel bedeckte. Dadurch wurde eine gute thermische Isolation der EA-Metalle gegen die Wärmeabstrahlung beim Schweißen erreicht. Die gefüllten Tiegel wurden mit eingepaßten Molybdän-Deckeln verschlossen und in einer Elektronenstrahl-Schweißanlage (Konstruktion: Kaldis, Mollet) im Hochvakuum bei 10^{-5} Torr zugeschweißt. Gewichtskontrollen vor und nach dem Schweißen zeigten, daß keine Verdampfungsverluste eingetreten waren. In einem Hochtemperaturofen mit Graphit-Heizelementen (Konstruktion: Kaldis, Mollet) wurden die Tiegel an Wolframdrähten so aufgehängt, daß der Deckel des Tiegels $40-50^{\circ}\text{C}$ heißer war als sein Boden („Rücktransportstellung“). Das Temperaturprofil des Ofens bei verschiedenen Heizleistungen wurde vorher mit einem W-Re-Thermoelement bestimmt. In der Abb. 17 ist das Temperaturprofil des Graphitofens dargestellt; auf der Abszisse ist die Länge der Aufhängung des Tiegels und auf der Ordinate die Temperatur eingetragen.

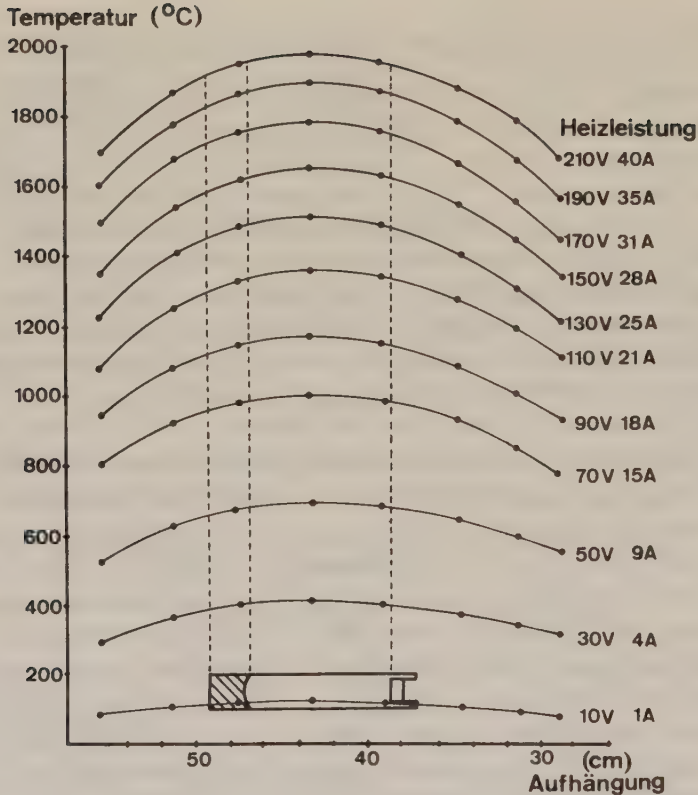


Abb.17: Temperaturprofil des Graphitofens

Die verschweißten Mo-Tiegel wurden zunächst bis 1300°C geheizt und dann im Bereich des Schmelzpunktes mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 5°C/h abgekühlt. Der Schmelz- und Abkühlungsvorgang dauerte etwa 3 - 4 Tage. Von den erkalteten verschlossenen Tiegeln wurden Radiogramme mit ^{192}Ir aufgenommen, aus denen sich die genaue Höhe der erstarrten Schmelze bestimmen ließ. Da die hergestellten Verbindungen z.T. sehr spröde sind, wurde, um

ein Zerschlagen der größeren Kristalle zu vermeiden, die Tiegelwand vorsichtig mit Hartmetall abgedreht.

Ansätze von CaSi_2 , CaGe_2 und SrSi_2 lieferten Einkristalle in Dimensionen bis zu 8x8 mm. Ansätze von BaSi_2 ergaben jeweils nur Kristalle von Ba_3Si_4 , selbst bei Einsatz stöchiometrischer Präparate von BaSi_2 . Es muß daher offenbleiben, ob BaSi_2 wirklich eine kongruent schmelzende Verbindung darstellt.

B. II. 2. 4. Synthese polykristalliner peritektisch schmelzender Verbindungen in einem Hochfrequenz-Schwebeboot

Die Technik des „kalten“ Tiegels in Verbindung mit einer Hochfrequenzheizung hat bei der ~~Rein~~darstellung reaktiver Metalle und Verbindungen große Fortschritte gebracht^(55,56). Diese Technik erlaubt nämlich das Erschmelzen der Präparate mit minimaler Kontamination durch das Tiegelmateri~~al~~. Der hochfrequente Wechselstrom einer Spule induziert in dem wassergekühlten Metallboot (Tiegel) einen Strom entgegengesetzter Phase. Da zwischen Boot und Präparat ein schlechter elektrischer Kontakt besteht, induziert das Boot seinerseits im Präparat einen Strom entgegengesetzter Phase. An der Grenzfläche Boot-Präparat fließen dann Ströme in umgekehrter Richtung (Abbildung 18), deren magnetische

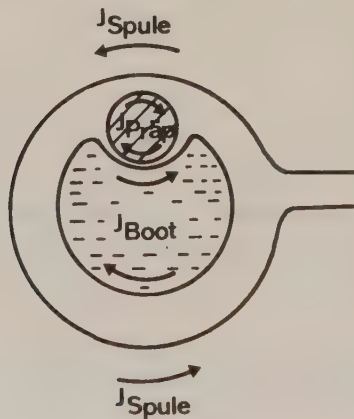


Abb.18: Richtung der Induktionsströme in der Spule, im Boot und im Präparat

Abstoßung bewirkt, daß das Präparat in flüssigem Zustand das Metallboot nicht benetzt. Dadurch wird die Kontamination des Präparates durch das Boot drastisch herabgesetzt. Ein zusätzlicher Vorteil ist die gute Homogenisierung der Schmelze, die

durch das „elektromagnetische Rühren“ der Induktionsheizung hervorgerufen wird. Präparate, die beim Schmelzen eine flüchtige Komponente besitzen, sind für diese Technik nicht geeignet, da in dem „offenen“ System Änderungen der Zusammensetzung der Präparate eintreten.

Wegen der außerordentlichen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der EA- und der SE-Metalle wurde für das Metallboot eine Apparatur konstruiert, die hochvakuumdicht gegen die äußere Atmosphäre ist und die zum Abfüllen und Herausnehmen der Präparate in die Argonstraße geschleust werden konnte. Um das Verdampfen flüchtiger Komponenten zu verringern, konnte auch unter Argonüberdruck geschmolzen werden.

Einzelheiten der Apparatur zeigt Abbildung 19.

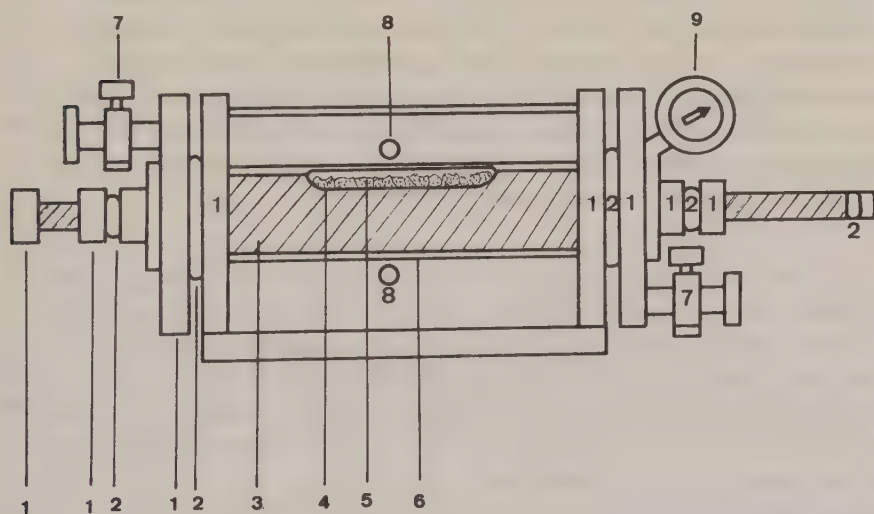


Abb.19: Schematische Ansicht des Hochfrequenz-Schwebebootes und seiner Halterung

Das Kupferboot (3), das in einer Vertiefung (4) das zu erschmelzende Präparat (5) enthielt, wurde in ein gut passendes Quarzrohr (6) geschoben. Die Wandstärke des Quarzrohres von 4 mm bei einem Außendurchmesser von 40 mm erlaubt bei einem Sicherheits-

faktor von 10 einen Überdruck von 7 at Argon, der mit einem Manometer (9) gemessen werden kann. O-Ringe (2), Flansche (1) und Kugelhähne (7) schließen das System hochvakuumdicht (Endvakuum: 10^{-5} Torr) ab. Der hochfrequente Wechselstrom wird mit einer Spule (8), die aus einer Windung besteht, eingekoppelt. Die Kühlwasserzufuhr des Bootes und der Spule können ebenfalls vakuumdicht verschlossen werden, sodaß die Argonstraße nicht durch das Kühlwasser kontaminiert werden kann.

Je nach der Dichte der Präparate wurden Proben von 1 - 3 g angesetzt. Dabei wurde ein Teil der Metallschnitzel mit Silicium oder Germanium bedeckt und sehr vorsichtig geschmolzen. Zur Homogenisierung wurde nach Ablauf der exothermen Bildungsreaktion die Leistungsabgabe des Generators erhöht. Danach wurde das Boot in die Argonstraße geschleust und erneut Metall und Silicium bzw. Germanium zugegeben. In drei bis vier Schmelzvorgängen waren die eingesetzten Mengen abreagiert. Als günstig erwies sich, einen größeren Metallschnitzel bis zum letzten Schmelzvorgang aufzuheben, da nur Präparate mit genügend kleinem elektrischen Widerstand eingekoppelt werden können. Geringe Verdampfungsverluste konnten in einem Vorversuch durch Zurückwiegen der erschmolzenen Präparate bestimmt werden.

Zur Einkoppelung des hochfrequenten Wechselstromes ist ein spezifischer elektrischer Widerstand erforderlich, der kleiner ist als etwa 0.1 - 0.01 Ohm·cm. Bei hohen Frequenzen (Generatorfrequenz 1 MHz) verteilt sich bekanntlich der Strom in einem elektrischen Leiter infolge der Selbstinduktion nicht über den ganzen Querschnitt, sondern er fließt nur in einer Randschicht auf der Oberfläche (Skinneffekt). Dabei klingt die Stromstärke ins Innere des Leiters exponentiell ab. Sie ist in der Eindringtiefe δ auf $1/e \approx 37\%$ des Oberflächenwertes abgesunken und bei 4δ nahezu null. Die Eindringtiefe δ ist abhängig vom spezifischen elektrischen Widerstand ρ , der magnetischen Permeabilität μ und der Frequenz des Stromes ω (57):

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot \omega}}$$

Für Präparate niedrigen spezifischen Widerstandes ist die Eindringtiefe sehr klein, d.h. der an der Oberfläche fließende Strom sehr groß. Da die Leistungsaufnahme mit $I^2 \cdot R$ (I :Strom, R :Widerstand) erfolgt, wird bei großem I das Präparat von außen nach innen aufgeheizt.

Zur Feststellung des Kopplungsverhaltens der homogenen stöchiometrischen Präparate wurde der Generator $1/2 - 1$ min auf volle Leistungsabgabe gestellt. Einkoppelbare (+) Präparate glühen nach 3 - 5 sec auf, sodaß sofort die Leistungsabgabe zurückgestellt werden muß. Nicht einkoppelbare (-) Präparate zeigen dagegen keinerlei Wirkung. Das Kopplungsverhalten der verschiedenen Präparate ist in Tab.19 zusammengestellt.

Tab.19 Kopplungsverhalten verschiedener Silicide und Germanide

CaSi	+	CaSi ₂	+	"Ca ₃ Si ₄ "	+	EuSi ₂	+
CaGe	+	CaGe ₂	+	"Ca ₃ Ge ₄ "	+	EuGe ₂	+
SrSi	+	SrSi ₂	+	"Sr ₃ Si ₄ "	+	YbSi ₂	+
SrGe	+	SrGe ₂	-	"Sr ₃ Ge ₄ "	+	YbGe ₂	+
BaSi	+	BaSi ₂	-	Ba ₃ Si ₄	-		
BaGe	+	BaGe ₂	-	Ba ₃ Ge ₄	-		

Tabelle 19 zeigt, daß SrGe₂, BaSi₂, BaGe₂, Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄ nicht eingekoppelt werden konnten, ein Hinweis auf ihr mögliches halbleitendes Verhalten, da reine Halbleiter einen höheren spezifischen elektrischen Widerstand besitzen als "Metalle".

Diese fünf Verbindungen erwiesen sich als relativ spröde, was vielleicht damit zusammenhängt, daß in ihnen isolierte Si₄-Ge₄-Tetraeder vorliegen, in denen die Valenzwinkel stark verzerrt sind. Eine plastische Verformung sollte hier zur Sprengung der gespannten Bindungen führen. Ähnliche Überlegungen wurden bereits für das Na₂Tl⁽⁵⁸⁾ angestellt, in dem isolierte Tl₄-Tetraeder vorliegen.

Von den 1:1-Verbindungen waren CaSi und CaGe sehr kompakt, wobei die Härte vom CaSi zum BaSi hin abnahm. SrSi₂ war die härteste 1:2-Verbindung.

B. III. Überprüfung der Stöchiometrie, Reinheit und Identität der dargestellten Verbindungen

B. III. 1. Bestimmung der Stöchiometrie

Die Bestimmung der Stöchiometrie vieler chemischer Verbindungen über genaue chemische Analysen der Hauptbestandteile wird häufig durch die relativ hohe Fehlergrenze klassisch chemischer Methoden wie Volumetrie und Gravimetrie eingeschränkt. Der einmalige Gebrauch z.B. einer 10 ml-Pipette sowie eines 100 ml-Meßkolbens beim Verdünnen und Abfüllen behaftet die Analyse jeweils mit 0.1 % rel. Fehler. Bei Verwendung hoher Einwaagen, großer Pipetten und Meßkolben sowie Zurückführen der Volumenmessung auf eine Wägung kann dieser Fehler in Grenzen gehalten werden. Da jedoch häufig nur Substanzmengen im Bereich von 50 mg zur Verfügung stehen, liegt der Analysenfehler nur durch mehrfaches Benutzen eines Meßkolbens und einer Pipette schon bei 0.3 bis 0.4 % rel.. Daher ist es nicht verwunderlich, daß naßchemische Methoden häufig selbst bei sehr großer Sorgfalt nur mit einem Fehler zwischen 0.5 bis 1 % rel. durchgeführt werden können.

Metallgehalt:

Bei der komplexometrischen Titration der EA- Metall-Ionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} sowie der SE-Metall-Ionen Eu^{2+} und Yb^{2+} wird die Eigenschaft dieser Ionen ausgenützt, mit EDTA stabile Komplexe zu bilden. Als Indikator kann Eriochromschwarz T benutzt werden. Da die Stabilitätskonstanten der Metall-EDTA-Komplexe bei den EA-Ionen mit steigendem Atomgewicht sinken, ist der Farbwechsel während des Endpunktes der Titration beim Sr^{2+} und beim Ba^{2+} nicht sehr scharf zu erkennen. Das Absorptionsspektrum von Eriochromschwarz T ist pH -abhängig und zeigt ein Maximum bei 620 nm bei $\text{pH} 8$ bzw. 500 nm bei $\text{pH} 13^{(59)}$. Bei einer spektrofotometrischen Titration z.B. bei 546 nm kann der Endpunkt selbst beim Ba^{2+} scharf erkannt werden. Ca, Sr und Ba wurden daher in einer Plexiglasküvette, die in den Lichtweg eines Fotometers gestellt wurde, bei $\text{pH} 11$ titriert. Mit einer pH -Elektrode wurde die pH -Konstanz kontrolliert, ein Rührer sorgte für die Durchmischung der Lösung. Die SE-Metall-Ionen bilden in stark alkalischer Lösung

leicht Hydroxid-Niederschläge, sodaß Eu^{2+} und Yb^{2+} bei p_H 7 titriert wurden. Kurz vor dem Endpunkt der Titration wurde bis auf p_H 2 angesäuert und dann mit Kalilauge wieder auf p_H 7 eingestellt.

Mit Eichlösungen für

Ca^{2+} (Merck, Atomabsorptionsspektroskopie, 9943)

Sr^{2+} (Merck, Atomabsorptionsspektroskopie, 9993)

Ba^{2+} (Merck, Atomabsorptionsspektroskopie, 9968)

Eu^{2+} (aus Eu-Metall, Research Chemicals, 99.9%)

Yb^{2+} (aus Yb-Metall, Research Chemicals, 99.9%)

wurde die spektrofotometrische Titration standardisiert.

20—30 mg feingepulvertes Silicid bzw. Germanid wurden in der Argonstraße auf einer Halbmikrowaage abgewogen, mit HCl gelöst und mit HClO_4 abgeraucht. (YbSi_2 u. EuSi_2 waren in heißer Perchlorsäure oder heißem Königswasser z.T. unlöslich und konnten nur in HF-HNO_3 in einer Platinschale gelöst werden. Die störenden F^- -Ionen wurden durch Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt.) Nach Filtration in einen 100 ml-Meßkolben und Auffüllen wurden 20 ml dieser Lösung titriert.

Die Genauigkeit des Verfahrens liegt zwischen 0.5- 1 % rel. Metallgehalt.

Nichtmetallgehalt:

Silicium und Germanium wurden spektralfotometrisch durch Messen charakteristischer Färbungen bestimmt⁽⁶⁰⁾.

Gelöste Silikat-Ionen bilden in wäßriger Lösung mit Ammoniummolybdat eine komplexe Silicomolybdänsäure, die gelb gefärbt ist und deren Färbung bei 400 nm gemessen werden kann.

Gelöste Germanium(IV)-Ionen bilden mit 2.3.7-Trihydroxy-9-Phenylfluoron einen rot gefärbten Komplex, dessen Färbung bei 510 nm fotometrisch bestimmt werden kann.

Da die Silicide und Germanide z.T. stark feuchtigkeitsempfindlich sind und daher Verluste infolge Silan- bzw. German-Entwicklung eintreten können, wurden die feingepulverten Proben in der Argonkammer abgewogen und in einer Schmelze aus wasserfreiem

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ mit Zusatz von etwas KNO_3 aufgeschlossen.

Mit Eichlösungen für

Si (Merck, Atomabsorptionsspektroskopie, 9947)

Ge (aus "electronic grade" Germanium)

wurden die Methoden standardisiert. Der Fehler der beiden Verfahren liegt bei 10 mg Einwaage bei etwa 1-2 % rel. .

Silicium:

Etwa 5 mg der fein gepulverten Substanz wurde mit 1.5 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ + 100 mg KNO_3 im Platintiegel 5 min unter mehrmaligem Umschwenken bei Rotglut aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze mit etwa 50 ml heißem dest. Wasser ausgelaugt und dann abgekühlt. Anschließend wurde 20%ige Salzsäure zugetropft und der p_H -Wert langsam auf 4.0 eingestellt. Dabei mußte die Lösung klar bleiben. Diese Lösung wurde dann in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

20 ml dieser Lösung wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit 1.0 ml Molybdat-Lösung (5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4(1.84)$ in 90 ml H_2O verdünnen, 5 g Ammoniummolybdat darin lösen und auf 100 ml auffüllen) und nach 10 min mit 1.0 ml 10%iger Oxalsäure versetzt und aufgefüllt. Die Gelbfärbung wurde dann in einer 1-cm-Küvette bei 400 nm gegen eine Blindprobe gemessen.

Germanium:

Der Aufschluß erfolgte wie bei der Si-Bestimmung, ebenso die p_H -Einstellung. Die klare Lösung wurde auf 250 ml im Meßkolben aufgefüllt.

In vier numerierte, trockene Reagenzgläser, die mit einem gut dichtenden Gummistopfen verschlossen werden konnten, wurde in Nr.1 keine Lösung eingefüllt (Blindwert gegen den fotometriert mußte), in Nr.2 0.25 ml, in Nr.3 0.75 ml und in Nr.4 1.00 ml der obigen nochmal 1:4 verdünnten Lösung gegeben. (Die Volumina 0.25 bis 1.00 ml können je nach Ge-Gehalt so variiert werden bis Nr.4 maximal 4.00 ml enthält. Aus einer Bürette wurde nun soviel Wasser zugegeben, bis sich in jedem Reagenzglas 4.00 ml Flüssigkeit befanden. (Das Volumen von 4.00 ml mußte exakt eingehalten werden, da sich sonst die Standard-Bedingungen beim nachfolgenden Extrahieren ändern.)

In Nr.1 wurde 0.25 ml konz. H_2SO_4 gegeben und kurz geschüttelt (ohne den Stopfen aufzusetzen). Dann wurde 0.2 ml Cupferronlösung und 3.0 ml Methyl-iso-butylketon (MIBK) zugegeben. Nach Aufsetzen des Gummistopfens wurde 10 Sekunden geschüttelt (2-3 Bewegungen/sec). Mit einer trockenen 10 ml-Pipette mit aufgesetztem Peleus-Ball wurde die obere organische Phase abgezogen und verworfen. Das mußte vorsichtig geschehen, weil durch die zu tief eingetauchte Pipettenspitze sonst Verluste in der wäßrigen Ge-enthaltenden Phase entstehen. Das Ausschütteln wurde noch zweimal mit je 3.0 ml MIBK (ohne Cupferronlösung) wiederholt. Dann wurde 6.0 ml HCl (rauchend) zugegeben, 4.0 ml MIBK, verschlossen und 30 Sekunden geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wurde die obere Ge-enthaltende Phase mit der inzwischen mit EtOH ausgespülten 10 ml-Pipette abgezogen und in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Die Extraktion wurde mit je 4.0 ml MIBK dreimal wiederholt. Die Pipette wurde mit EtOH so ausgespült, daß alle Extraktionsrückstände in den Meßkolben liefen.

Nachdem Nr.2 ,3 und 4 ebenfalls extrahiert wurden, wurde mit EtOH etwas verdünnt und unter Umschütteln jeweils 10 ml Phenylfluoron-Lösung (Pipette) zugegeben, mit EtOH aufgefüllt und geschüttelt. Nach 10 Minuten wurde die Färbung in Nr.2, 3 und 4 bei 510 nm im Spektralfotometer gegen Nr.1 in einer 1 cm-Küvette gemessen.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab.20 zusammengestellt und zeigen,daß die Präparate (innerhalb der Genauigkeit der chemischen Analyse) als stöchiometrisch anzusehen sind.

III. 2. Bestimmung der Verunreinigungen

Bei der Darstellung der hochreinen Verbindungen genügt häufig der Einsatz hochreiner Ausgangsstoffe nicht. Es muß vielmehr auch sichergestellt sein, daß bei der Synthese der Verbindungen und ihrer Handhabung bis zur Messung keine zusätzlichen Verunreinigungen unkontrolliert eingeführt oder angereichert werden. Dies gilt vor allen Dingen für so reaktive Verbindungen, wie es die EA-Silicide und -Germanide darstellen. Die Untersuchungen wurden massenspektrographisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 21 - 23 zusammengestellt.

Tab. 20 Ergebnisse der chemischen Analysen

	MG (g/Mol)	Metall-Gehalt (Gew.%)		Nichtmetall-Gehalt (Gew.%)	
		theor.	exper.	theor.	exper.
CaSi	68.17	58.79	58.4 ± 0.3	41.21	41.0 ± 0.4
CaGe	112.68	35.57	35.7 ± 0.2	64.43	64.2 ± 0.6
SrSi	115.72	75.73	76.0 ± 0.4	24.27	24.0 ± 0.2
SrGe	160.23	54.69	54.8 ± 0.3	45.31	45.8 ± 0.5
BaSi	165.45	83.02	83.5 ± 0.4	16.98	16.7 ± 0.2
BaGe	209.96	65.42	65.2 ± 0.3	34.58	34.2 ± 0.3
CaSi ₂	96.26	41.64	41.6 ± 0.2	58.36	58.0 ± 0.6
CaGe ₂	185.28	21.63	21.4 ± 0.2	78.37	77.9 ± 0.8
SrSi ₂	143.81	60.93	61.0 ± 0.3	39.07	39.0 ± 0.4
SrGe ₂	232.83	37.64	37.8 ± 0.2	62.36	62.2 ± 0.6
BaSi ₂	193.54	70.97	70.8 ± 0.4	29.03	29.2 ± 0.3
BaGe ₂	282.56	48.61	48.5 ± 0.2	51.39	50.9 ± 0.5
EuSi ₂	208.18	73.01	73.3 ± 0.4	26.99	26.8 ± 0.3
EuGe ₂	297.20	51.14	51.4 ± 0.3	48.86	49.5 ± 0.5
YbSi ₂	229.22	75.49	75.0 ± 0.4	24.51	-*
YbGe ₂	318.24	54.37	54.8 ± 0.3	45.63	45.2 ± 0.4
Ba ₃ Si ₄	524.44	78.58	79.0 ± 0.4	21.42	21.1 ± 0.2
Ba ₃ Ge ₄	702.48	58.66	58.2 ± 0.3	41.34	41.0 ± 0.4

* YbSi₂ läßt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht vollständig aufschließen.

Bei Präparaten, die im Molybdäntiegel und im Schwebboot dargestellt wurden, ist der Gehalt an metallischen Verunreinigungen (abgesehen von Mo und Cu) im wesentlichen konstant geblieben. Dagegen hat im Vergleich zu den destillierten Metallen der Gehalt an nichtmetallischen Verunreinigungen, wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, zugenommen, was sicherlich eine Folge der langen Aufbewahrungszeit der destillierten Metalle vor der Weiterverarbeitung ist. Der gestiegene Gehalt an Na und K ist sicherlich eine Folge der vielen Manipulationen während des Schneidens, Wiegens und Abfüllens, da Na und K leicht als Verunreinigung über die Werkzeuge, Handschuhe u. dgl. eingeführt werden kann. Der zusätzliche Gehalt an Fe und Cl entstammt möglicherweise dem Silicium und Germanium, da diese Halbleiterkristalle in einem Stahlmörser zerkleinert wurden. Anschließend wurde 6h mit konz. HCl (p.a.) gekocht, mit destilliertem Wasser gründlich gespült und getrocknet.

Bezüglich der Kontamination durch die Tiegelmaterialien muß gesagt werden, daß Molybdän die Präparate vor allen Dingen bei höherer Temperatur leicht kontaminiert. CaSi_2 enthält 400 ppm at Mo, CaGe_2 90 ppm at (entsprechend 0.04 Gew.% bzw. 0.005 Gew.%). Kupfer als Verunreinigung vom Metallboot kontaminiert BaSi_2 und BaGe_2 jeweils mit 5 ppm at, entsprechend $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.%. In BaSi lag die Cu-Kontamination unterhalb der massenspektrographischen Nachweisgrenze.

Die Reinheit der Präparate in Gew.% liegt zwischen 99.92 und 99.98 (3 N 2 und 3 N 8), entsprechend Verunreinigungskonzentrationen von 1200 bis 5500 ppm at (Tab. 21-23).

Die Anzahl der Fremdatome pro cm^3 errechnet sich aus

$$\text{Fremdatome/cm}^3 = \text{ppm at} \cdot \frac{N_L \cdot d}{M \cdot 10^6}$$

(N_L : Loschmidt-Konstante, d: Dichte, M: Molekulargewicht (Matrix)).

Die Anzahl Fremdatome/ cm^3 liegt in der Größenordnung von 10^{19} und ist damit relativ groß, weil man sich vergegenwärtigen muß, daß stark dotiertes Halbleiter-Silicium 10^{18} Ladungsträger/ cm^3 besitzt, ultra-reines Silicium mit 1 ppb at = 0.001 ppm at Verunreinigungen sogar nur 10^{13} Ladungsträger/ cm^3 .

Tab. 21 Massenspektrographische Analysen von CaSi_2 - und CaGe_2 -Präparaten, die im geschlossenen Molybdäntiegel synthetisiert wurden

	CaSi_2		CaGe_2	
	ppm at	ppm wt	ppm at	ppm wt
H	500	5	100	<1
C	100	13	80	5
O	800	133	400	35
Na	60	15	100	12
Cl	80	30	S : 30	4
K	30	13	100	22
Mn	3	2	30	9
Sr	20	18	60	28
Mo	400	400	90	52
Ba	6	8	10	7
CaH	100	44	100	22
CaO	60	24	40	12
CaOH	80	38	80	25
Σ	2300	740	1200	240
Reinheit %		99.93		99.98
Fremdatome/ cm^3	$\frac{2300 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 2.45}{96 \cdot 10^6}$ $3.5 \cdot 10^{19}$ $\sim 10^{19}$		$\frac{1200 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 4.48}{185 \cdot 10^6}$ $1.7 \cdot 10^{19}$ $\sim 10^{19}$	

Tab. 22 Massenspektrographische Analysen von BaSi_2 - und BaGe_2 -Präparaten, die im Hochfrequenz-Schwebeboot synthetisiert wurden

	BaSi_2		BaGe_2	
	ppm at	ppm wt	ppm at	ppm wt
H			100	1
C	1000	62	800	34
O	2000	165	1000	83
F	20	2	10	1
Na	100-1000	12-120	100	12
K	400	83	200	41
Ca	600	120	80	17
Mn	1	1	5	1
Fe	5	1	10	3
Cu	5	1	5	1
Zr	30	14	10	5
Σ	4200- 5100	460- 570	2300	200
Reinheit %		99.94		99.98

Fremdatome/
 cm^3

$$\frac{4200 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 3.74}{193 \cdot 10^6}$$

$$4.8 \cdot 10^{19}$$

$$\sim 10^{19}$$

$$\frac{2300 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 5.25}{282 \cdot 10^6}$$

$$2.5 \cdot 10^{19}$$

$$\sim 10^{19}$$

Tab. 23 Massenspektrographische Analyse eines BaGe-Präparates, das im Hochfrequenz-Schwebboot synthetisiert wurde

	BaGe	
	ppm at	ppm wt
H	500	2
C	200	11
O	1000	76
Na	8	1
Si	50	7
S	40	6
Cl	80	13
K	20	4
Ca	50	10
Fe	5	1
Sr	20	3
BaO	100	73
BaOH	100	74
C _n H _m	10	1
Σ	2200	500
Reinheit %		99.97

Fremdatome/
cm³

$$\begin{array}{r}
 2200 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 5.40 \\
 \hline
 210 \cdot 10^6 \\
 3.4 \cdot 10^{19} \\
 \sim 10^{19}
 \end{array}$$

Allerdings besitzen die Silicide und Germanide eine sehr viel größere Reaktivität und sind daher viel schwieriger rein zu halten. Ba_3Si_4 z.B. brennt bei Wasserzusatz.

B. III. 3. Überprüfung der Phasenreinheit

Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden Lindemann-Kapillaren in der Argonkammer mit dem Pulver der Silicide bzw. Germanide gefüllt. Mit Kupferstrahlung ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}$) und Eisenstrahlung ($\lambda_{\text{Fe K}\alpha_1} = 1.93597 \text{ \AA}$) jeweils mit Ni- bzw. Mn-Filter wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen in großen Kammern (Durchmesser: 114.6 mm) gemacht. Halbleiter-Silicium und -Germanium wurde extern standardisiert. Auf einem Koinzidenzmaßstab wurden die 2θ -Werte auf zwei Stellen nach dem Komma gemessen und die Filmschrumpfung berücksichtigt. Anschließend wurden mit dem Programm PARAM des XRAY (Stand: März 74) die Gitterkonstanten bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 24 - 26 zusammengestellt. CaSi_2 und CaGe_2 wurden in der TR 6- und der TR 3- Stapelvariante indiziert, „ YbGe_2 “ in der AlB_2 -Aufstellung. Fremdphasen konnten nicht festgestellt werden.

Tab. 24 Gitterkonstanten der EASi - und EAGe -Verbindungen

	a (Å) ± 0.005 mit		b (Å) ± 0.01 mit		c (Å) ± 0.005 mit	
	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung
EASi	4.558	4.551	10.71	10.72	3.890	3.883
EAGe	4.582	4.569	10.84	10.83	3.991	3.995
EASi	4.828	4.832	11.31	11.30	4.031	4.040
EAGe	4.820	4.813	11.38	11.36	4.165	4.163
EASi	5.027	5.025	11.92	11.92	4.128	4.132
EAGe	5.050	5.041	11.98	11.98	4.286	4.281

Tab. 25 Gitterkonstanten der EASi_2 - und EAGe_2 -Verbindungen

	a (A)		b (A)		c (A)	
	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung
CaSi_2^* TR6	$3.87^{\pm}$ 0.01	$3.87^{\pm}$ 0.01			$30.42^{\pm}$ 0.12	$30.44^{\pm}$ 0.12
TR3	$3.83^{\pm}$ 0.01	$3.85^{\pm}$ 0.01			$15.96^{\pm}$ 0.05	$15.97^{\pm}$ 0.05
CaGe_2^* TR6	$3.95^{\pm}$ 0.01	$3.96^{\pm}$ 0.01			$30.49^{\pm}$ 0.08	$30.51^{\pm}$ 0.09
TR3	$3.94^{\pm}$ 0.01	$3.94^{\pm}$ 0.01			$16.04^{\pm}$ 0.06	$16.04^{\pm}$ 0.08
SrSi_2	$6.531^{\pm}$ 0.001	$6.528^{\pm}$ 0.001				
SrGe_2	$8.73^{\pm}$ 0.01	$8.71^{\pm}$ 0.01	$6.57^{\pm}$ 0.02	$6.62^{\pm}$ 0.04	$11.24^{\pm}$ 0.02	$11.21^{\pm}$ 0.02
BaSi_2	$8.91^{\pm}$ 0.01	$8.91^{\pm}$ 0.01	$6.71^{\pm}$ 0.02	$6.74^{\pm}$ 0.03	$11.51^{\pm}$ 0.02	$11.52^{\pm}$ 0.02
BaGe_2	$9.06^{\pm}$ 0.01	$9.05^{\pm}$ 0.01	$6.81^{\pm}$ 0.02	$6.84^{\pm}$ 0.04	$11.66^{\pm}$ 0.02	$11.64^{\pm}$ 0.03

* auf Grund von Debye-Scherrer-Aufnahmen kann nicht zwischen den Stapelvarianten TR6 und TR3 im CaSi_2 und CaGe_2 unterschieden werden.

Tab. 26 Gitterkonstanten von Ba_3Si_4 , Ba_3Ge_4 und
der SESi_2 - und SEGe_2 -Verbindungen

	a (Å)		c (Å)	
	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ - Strahlung	$\text{FeK}\alpha$ - Strahlung
Ba_3Si_4	$8.51^{\pm}$ 0.01	$8.51^{\pm}$ 0.01	$11.82^{\pm}$ 0.01	$11.79^{\pm}$ 0.01
Ba_3Ge_4	$8.60^{\pm}$ 0.01	$8.59^{\pm}$ 0.01	$11.84^{\pm}$ 0.03	$11.88^{\pm}$ 0.02
EuSi_2	$4.286^{\pm}$ 0.003	$4.292^{\pm}$ 0.003	$13.65^{\pm}$ 0.01	$13.68^{\pm}$ 0.01
EuGe_2	$4.089^{\pm}$ 0.003	$4.096^{\pm}$ 0.002	$5.000^{\pm}$ 0.005	$5.003^{\pm}$ 0.004
YbSi_2	$3.781^{\pm}$ 0.002	$3.782^{\pm}$ 0.001	$4.103^{\pm}$ 0.003	$4.095^{\pm}$ 0.002
" YbGe_2 "	$3.940^{\pm}$ 0.003	$3.943^{\pm}$ 0.001	$4.183^{\pm}$ 0.003	$4.182^{\pm}$ 0.004

B. III. 4. Überprüfung der Oberflächenhomogenität

Die röntgenographische Erkennbarkeit fremder Phasen ist nicht sehr empfindlich, vor allem in den stark absorbierenden Barium- und Strontium-Verbindungen. Sehr viel leistungsfähiger ist die EDAX-Methode („Energy Dispersive Analysis of X-Rays“), bei der die Oberflächenhomogenität der Präparate am Rasterelektronenmikroskop untersucht wird. Man geht dabei von der Annahme aus, daß fremdphasige Partikel an der Oberfläche des Präparates angereichert sein könnten. EDAX arbeitet im Prinzip wie eine Mikrosonde, besitzt jedoch eine höhere Auflösung (kleiner als 200 Å), weil der hier verwendete Durchmesser des Elektronenstrahls mehrere Zehnerpotenzen kleiner ist. Dadurch können mit EDAX sehr viel kleinere Bereiche der Oberfläche untersucht werden. Mit einer Elektronenkanone wird die Oberfläche des ebenen (evtl. geschliffenen) Präparates mit einem Strahl von Elektronen (Durchmesser: 100 Å, Stromstärke: 10^{-12} - 10^{-13} A) bombardiert. Die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung kann in einem Silicium-Detektor mit Verstärker und Vielkanalanalysator direkt als Spektrum „Zählrate gegen die Energie“ in keV gemessen werden. Auf dem Bildschirm des Rasterelektronenmikroskops können die zu untersuchenden Bereiche des Präparates gewählt und je nach der Vergrößerung größere oder sehr kleine Bereiche ausgesucht werden. Dabei wurden Spektren zwischen 80 - 200 sec ausgezählt.

Im Ca-Si-System erscheint der $\text{Si}_{K\alpha}$ -peak bei 1.7 keV, der $\text{Ca}_{K\alpha}$ -peak bei 3.7 keV, wobei die peak-Höhen im CaSi $I_{\text{Ca}} : I_{\text{Si}} = 75 : 62 = 1.21$ und im CaSi_2 $I_{\text{Ca}} : I_{\text{Si}} = 52 : 98 = 0.53$ betragen (Abb.20). Im CaSi ist der Ca-peak der größere, im CaSi_2 ist es der Si-peak. (Bei Vorliegen geeigneter Standards kann direkt aus der peak-Höhe auf die Konzentration geschlossen werden.) Wenn im CaSi_2 sich Bereiche befinden, die aus CaSi bestehen, muß bei einem scanning über die Oberfläche sich das Höhenverhältnis der peaks drastisch ändern. Bei der Aufnahme mehrerer Spektren an verschiedenen Stellen der 1:1- und der 1:2-EA-Silicide und -Germanide ergaben sich keine Anhaltspunkte für Oberflächenhomogenitäten wie z.B. das Ausscheiden anderer Phasen. (In Abbildung 20 sind EDAX-Aufnahmen von CaSi und CaSi_2 , sowie von CaGe und CaGe_2 zusammengestellt.

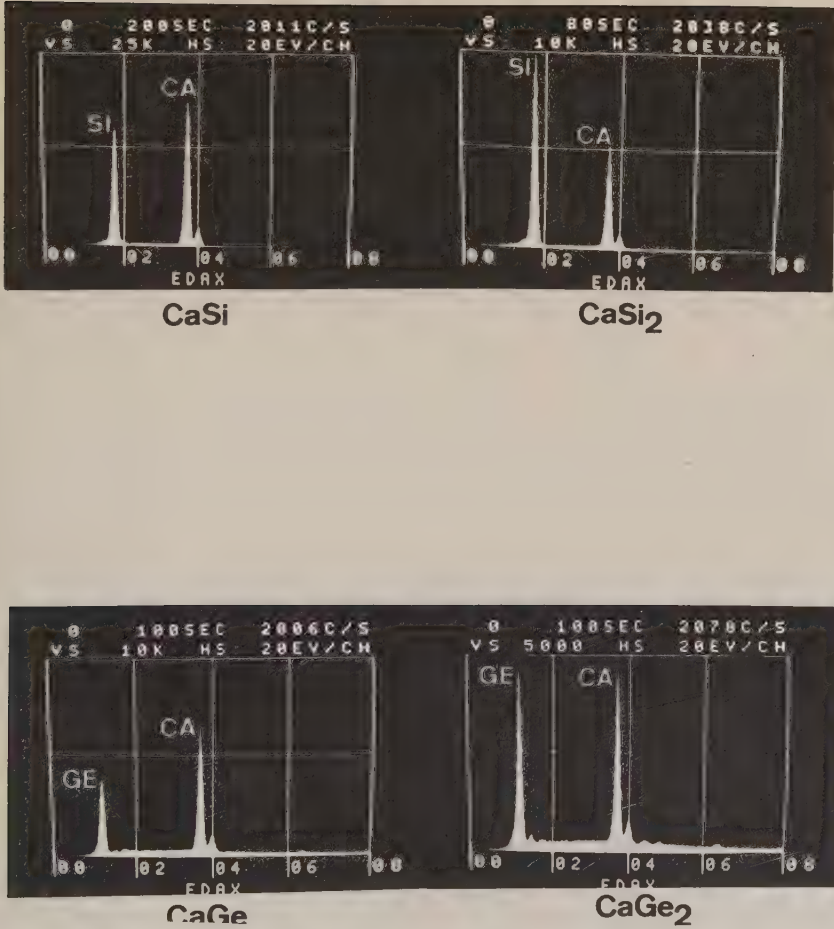


Abb.20: EDAX-Aufnahmen von CaSi/CaSi₂ und CaGe/CaGe₂

C. Meßmethoden

C. I. Elektrische Leitfähigkeit

C. I. 1. Theoretische Grundlagen

Der elektrische Stromfluß $\vec{i}$ in einem Festkörper kann bei nicht zu hohen elektrischen Feldstärken $\vec{E}$ durch das Ohmsche Gesetz beschrieben werden

$$\vec{i} = \sigma \cdot \vec{E}$$

Der Proportionalitätsfaktor σ heißt elektrische Leitfähigkeit ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$), seine reziproke Größe ρ spezifischer elektrischer Widerstand ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$). $\rho = \frac{1}{\sigma}$

σ bzw. ρ sind Materialkonstanten und haben je nach der Art der chemischen Bindung des Materials eine charakteristische Größe. Nach dieser Größe lassen sich die Festkörper einteilen in Metalle, Halbmatale, Halbleiter und Isolatoren.

Metalle:

Nach den heutigen Vorstellungen sind Metallkristalle aus positiv geladenen Ionen aufgebaut, zwischen denen sich die Valenzelektronen mehr oder weniger nach Art von Gasparkeln frei bewegen können („Elektronengas“). Als Folge des Pauli-Prinzips kann jeder Energie-Zustand im Metallgitter nur zweimal besetzt sein („spin-aufwärts“ und „spinabwärts“). Ein Kristall aus N Natrium-Atomen kann zwei N Energie-Zustände besetzen, da ein Na-Atom im Grundzustand ein s-Elektron besitzt und s-Zustände zweimal besetzt werden können. Bei einer großen Zahl von 10^{23} Atomen in rund einem cm^3 sind die Energie-Differenzen zwischen den einzelnen Zuständen außerordentlich klein und praktisch ununterscheidbar zu einem „Energieband“ verschmolzen. Bei einer Breite des Bandes in der Größenordnung von 1 eV unterscheiden sich die Energie-Zustände jeweils nur in der Größenordnung von 10^{-23} eV.

Aluminium z.B., das im Grundzustand zwei s- und ein p-Elektron besitzt, bildet im Al-Kristall ein s- und ein p-Energieband mit 2 N s- und 6 N p-Elektronen, wobei zwischen s- und p-Energieband eine bestimmte Energiedifferenz ist. Zwischen den Energiebändern befindet sich eine „verbotene Zone“, in der sich die Elektronen nicht aufhalten können. In dem Al-Kristall besetzen die s-Elek-

tronen das s-Energieband völlig, während das p-Energieband nur zu $1/6$, d.h. ein p-Teilband zur Hälfte, aufgefüllt ist. Die elektrische Leitfähigkeit kann folgendermaßen erklärt werden: ⁽⁶¹⁾ Jeweils zwei Zustände des p-Bandes können im Kristall als Elektronenwellen gedacht werden, die in entgegengesetzter Richtung den Kristall durchlaufen und keine Richtung bevorzugen. Sobald ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, z.B. durch Verbinden des Al-Kristalles mit den beiden Polen einer Stromquelle, fließen mehr Elektronen in die eine Richtung (Pluspol) als in die andere Richtung (Minuspole), weil die Elektronen energetisch geringfügig höher liegende Zustände im nicht aufgefüllten p-Band besetzen können. Dadurch „fließt ein Strom“ und Aluminium ist ein metallischer Leiter.

Dieser Strom müßte eine sehr große Stromstärke erreichen, wenn nicht die Elektronen beim Durchfluß durch das Metallgitter mit Atomrümpfen zusammenstoßen und dadurch gebremst würden. Die Atomrümpfe führen um die Gitterposition bestimmte Schwingungen aus, deren Amplitude mit steigender Temperatur größer wird, d.h. der Durchfluß der Elektronen wird mit steigender Temperatur gehemmt. Als Folge ergibt sich, daß die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sinkt, d.h. der elektrische Widerstand steigt. Diese Aussagen werden durch das Experiment bestätigt, da oberhalb der charakteristischen Temperatur eines Metalles der spezifische elektrische Widerstand linear mit der Temperatur steigt (Abb.21):

$$\rho \propto T, \text{ d.h. } \frac{d\rho}{dT} > 0,$$

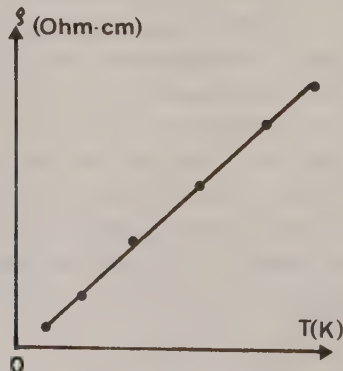


Abb.21: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Metallen

Der freie Durchfluß der Elektronen kann im Metallgitter auch durch Abweichen von der Gittersymmetrie (Fremdatome, Fehlstellen u.dgl.) gehemmt werden. Daher steigt mit wachsender Verunreinigung bei Metallen der elektrische Widerstand, und so ist das Widerstandsverhältnis $R_{298\text{ K}}/R_{4\text{ K}}$ ein Maß für Reinheit und Perfektion eines Metalles. Je größer das Verhältnis (d.h. je kleiner $R_{4\text{ K}}$) ist, desto reiner und idealer aufgebaut ist das Metall.

„Gute“ Metalle (z.B. Li, Na, K ...; Cu, Ag, Au) haben bei Zimmertemperatur einen spezifischen elektrischen Widerstand von 10^5 bis 10^{-6} Ohm·cm.

Halbleiter:

Das Element Silicium besitzt im Grundzustand ein Valenzelektron mehr als Aluminium, nämlich zwei s- und zwei p-Elektronen. Dadurch wird im Siliciumkristall das Band, das beim Al halbgefüllt ist, nun ganz besetzt. Über diesem Band (Valenzband) liegt das nächste leere Band (Leitungsband) in einem Abstand von $\Delta E_g = 1.1\text{ eV}$ (ΔE_g : Bandabstand).

In einem ideal gebauten Siliciumkristall ohne Fremdatome sind alle Energie-Zustände besetzt. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes können die Elektronen keine freien Niveaux besetzen: es fließt kein Strom; Si ist kein metallischer Leiter.

Bei Energieaufnahme von $\Delta E_g = 1.1\text{ eV}$, z.B. durch Einstrahlen von Licht dieser Energie, können Elektronen im Silicium aus dem Valenzband ins Leitungsband gelangen. Diese Elektronen (n) hinterlassen im Valenzband freie Zustände (p), sog. „Löcher“. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes fließt nun ein Strom, da sich im Leitungs- und Valenzband dann freie, noch besetzbare Zustände befinden. Der Gesamtbeitrag der Leitfähigkeit setzt sich daher aus Elektronen- (σ_n) und Löcherleitung (σ_p) zusammen:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_n + \sigma_p = e \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)$$

(e: Elementarladung, μ : Beweglichkeit ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}\cdot\text{V}}$)).

Die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares kann auch durch Zufuhr thermischer Energie erfolgen. Das sich einstellende Gleichgewicht ist temperaturabhängig und folgt einer Boltzmann-Energieverteilung

$$n \cdot p \propto \exp(-\Delta E_g / k_B \cdot T)$$

$$(k_B = 8.616 \cdot 10^{-5} \text{ eV/grd})$$

Da immer $n=p$, ergibt sich

$$n^2 = p^2 \propto \exp(-\Delta E_g / k_B \cdot T)$$

$$n = p \propto \exp(-\Delta E_g / 2 \cdot k_B \cdot T)$$

Mit steigender Temperatur werden mehr und mehr Elektron-Loch-Paare erzeugt, d.h. bei reinen Halbleitern steigt die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur, d.h. der Widerstand sinkt gerade umgekehrt wie bei Metallen: $\frac{d\sigma}{dT} < 0$.

Die Temperaturabhängigkeit ist exponentiell. Durch temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit kann in erster Näherung unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit⁽⁶²⁾ der Abstand Valenzband-Leitungsband, der Bandabstand ΔE_g , ermittelt werden. Es wird graphisch $\log \sigma$ gegen $1/T$ aufgetragen, wobei sich aus dem Anstieg m ΔE_g näherungsweise berechnen läßt (Abb.22):

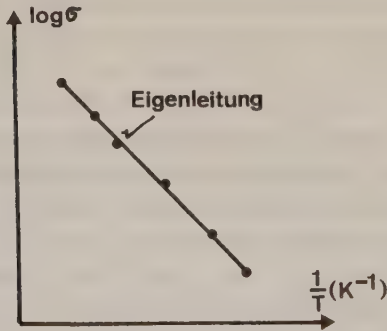


Abb.22:

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von reinen Halbleitern:

$$\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\sigma \propto \exp(-\Delta E_g / 2 \cdot k_B \cdot T)$$

$$\log \sigma \propto -\frac{\Delta E_g}{2 k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

$$m = -\frac{\Delta E_g}{2 k_B}$$

$$\Delta E_g = -2 k_B \cdot m$$

$$\Delta E_g = -3.97 \cdot 10^{-4} \cdot m_{\log_{10}} \quad (\text{eV})$$

Dabei wird der auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierte Wert des Bandabstandes gemessen.

Eine Gerade, die sog. Eigenleitungsgerade, erhält man aber nur bei nicht verunreinigten Halbleitern, bei denen die Leitfähigkeit nur durch Elektronen-Loch-Paarbildung (Eigenleitung) hervorgerufen wird (Abb.22).

In realen Halbleiterkristallen ist häufig ein, wenn auch geringerer, Einbau von Fremdatomen (Dotierung) nicht zu vermeiden. Silicium besitzt 4 Valenzelektronen; ein Fremdatom mit mehr als vier Elektronen (z.B. P, As, ..; S, Se ..) bringt ein „überschüssiges“ Elektron (n) mit: es dotiert n. Ein Fremdatom mit weniger als vier Elektronen (z.B. B, Al, Ga ..) kann ein Valenzelektron vom Silicium unter Hinterlassung eines Loches (p) aufnehmen: es dotiert p. Elektronen-„Spender“ heißen Donatoren, Elektronen - „Nehmer“ heißen Acceptoren. Die Aktivierungsenergien vieler Donatoren und Acceptoren sind erheblich kleiner als der Bandabstand im Silicium, z.B. für Phosphor in Si $\Delta E_D = 0.04 \text{ eV}$ im Vergleich zum Bandabstand des Si von $\Delta E_g = 1.1 \text{ eV}$. Daher genügen bedeutend geringere thermische Energien, um Elektronen ins Leitungsband zu bringen, d.h. die Leitfähigkeit des mit Phosphor dotierten Si ist erheblich größer als die des reinen Si. Im Gegensatz zur Eigenleitung nennt man die durch Dotierung hervorgerufene Leitfähigkeit Störleitung. Dotierte Halbleiter zeigen bei tiefer Temperatur einen anderen Verlauf der Leitfähigkeit als undotierte. Erst bei höheren Temperaturen, wenn die durch Elektron-Loch-Paarbildung bewirkte die durch Dotierung hervorgerufene Leitfähigkeit überwiegt, wird die Eigenleitungsgerade erreicht (Abb.23).

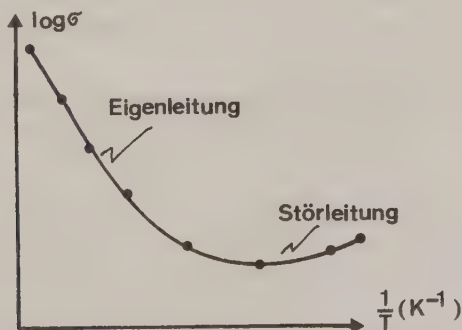


Abb.23: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dotierten Halbleitern: $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Daher muß zur Bestimmung des Bandabstandes dotierter Halbleiter so hoch geheizt werden, daß die Eigenleitung überwiegt. Auf Grund der Dotierung der EA- und SE-Silicide und -Germanide ($\sim 10^{19}$ Fremdatome/cm³) muß zur Unterscheidung zwischen metallischem und halbleitendem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit relativ hoch geheizt werden, daß die Eigenleitung größer ist als die Störleitung.

Halbleiter besitzen spezifische elektrische Widerstände in der Größenordnung zwischen etwa 10^{-3} und 10^8 Ohm·cm.

Halbmetalle:

In manchen Festkörpern können sich auch noch Valenz- und Leitungsband nur in einem kleinen Teil überlappen. Hier können Elektronen ohne thermische Energiezufuhr bei Anlegung eines elektrischen Feldes zu einem Teil freie Zustände besetzen. Dann ist die Größenordnung des spezifischen elektrischen Widerstandes etwa 1-2 Größenordnungen kleiner als bei „guten“ Metallen, nämlich 10^{-3} bis 10^{-4} Ohm·cm. Der Temperaturkoeffizient ist wie bei Metallen positiv: $\frac{d\sigma}{dT} > 0$. Zu den Halbmetallen gehören u.a. die Elemente der fünften Hauptgruppe des PSE As, Sb, Bi.

Isolatoren:

Hier liegen wie bei Halbleitern gefüllte Valenzbänder und leere Leitungsbander vor. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes stehen keine freien Energie-Zustände zur Besetzung zur Verfügung, und es fließt bei Anlegen eines elektrischen Feldes kein Strom. Der Unterschied zu Halbleitern ist nur quantitativer Natur, weil als Isolatoren alle Substanzen bezeichnet werden, deren Bandabstand $\Delta E_g \gg 3$ eV ist (62).

Isolatoren besitzen einen spezifischen elektrischen Widerstand von etwa 10^{10} bis 10^{20} Ohm·cm.

V. I. 2. Meßprinzip und Apparatur

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes führt sehr häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen, weil sich u.a. Kontaktwiderstände und Ladungsträgerinjektionen als sehr störend erweisen und die Messungen verfälschen. Diese Schwierigkeiten werden bei der Vierpunktmethode ⁽⁶³⁾ ausgeschaltet. Dabei werden vier spitze Wolfram- oder Wolframcarbid-Sonden, die auf einer Linie mit gleichem Abstand angeordnet sind, auf die glatte Oberfläche des zu untersuchenden Kristalls aufgedrückt (Abb. 24). Durch die äußeren beiden Sonden (1, 4) wird aus einer Gleichstromquelle (5) ein konstanter Strom geschickt und das von der Geometrie der Probe, ihrem spezifischen Widerstand und dem Sondenabstand aufgeworfene Potential über die inneren Sonden (2,3) mit einem empfindlichen Potentiometer (6) gemessen.

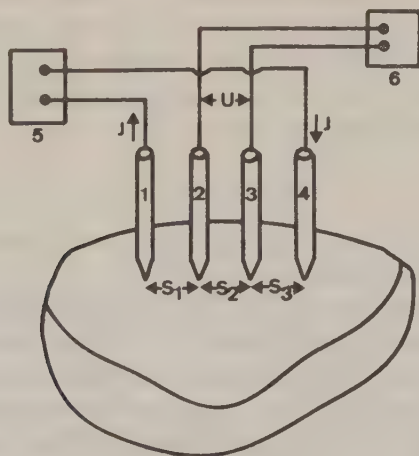


Abb.24: Schematische Darstellung einer Vierpunkt-Apparatur zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes

Die Stärke q einer Quelle (V·cm) ist so definiert, daß das zugehörige Potential q/S ist (S : Abstand von der Quelle). Die Potentiale U der Sonden 2 und 3 ergeben sich dann zu ⁽⁶⁴⁾ (S_n : Sondenabstand)

$$U_2 = q/S_1 - q/(S_1 + S_2)$$

$$U_3 = q/(S_1 + S_2) - q/S_3$$

Der Potentialunterschied $U_2 - U_3 = \Delta U$ ist dann

$$\Delta U = q \cdot (1/S_1 + 1/S_2 - 1/S_2 + 1/S_3) - 1/(S_1 + S_2) \quad ;$$

für den gleichen Sondenabstand ($S_1 = S_2 = S_3 = S$) vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\Delta U = q/S \quad .$$

Für Punktquellen auf einer sehr großen ebenen Fläche ergibt sich bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ⁽⁶⁴⁾

$$q = I \cdot g / 2\pi \quad \left(\begin{array}{l} g : \text{spezifischer elektrischer Wider-} \\ I : \text{Strom} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{stand} \end{array} \right)$$

Dadurch erhält man

$$g = \frac{\Delta U \cdot 2\pi \cdot S}{I} \quad .$$

Diese Beziehung gilt strenggenommen nur für eine unendlich große Oberfläche. Die Korrektur auf eine endliche Größe der Oberfläche führt aber zu einem kleinen Fehler ($< 1\%$), wenn die äußeren beiden Sonden (1,4) von den Berührungskanten um den zweifachen Nadelabstand entfernt sind ⁽⁶⁵⁾.

Bei der Konstruktion der eigenen Leitfähigkeitsapparatur mußten folgende Punkte beachtet werden:

-Der spezifische elektrische Widerstand muß temperaturabhängig bis etwa 800°C gemessen werden. (Sehr viel höhere Temperaturen sind nicht zulässig, da aus Präparaten die EA-Komponente (besonders Sr) abdampfen und bei längerem Erhitzen eine Änderung der Stöchiometrie hervorrufen kann.) Handelsübliche 4-Punktmeßköpfe arbeiten nur bis etwa 100°C , da höhere Temperaturen die Kunststoff-Isolierungen und die Edelsteinlager zerstören. Zur Konstruktion einer Hochtemperaturapparatur erschien daher die Verwendung von Quarz und Wolfram als zweckmäßig.

-Da die vier Nadeln federnd auf die Kristalloberfläche aufgedrückt werden müssen, darf der Sondenabstand nicht zu klein gewählt werden, weil sich die Nadeln besonders im heißen Zustand durchbiegen können und dabei den elektrischen Kontakt verlieren.

- Die Präparate sind sehr luftempfindlich und müssen daher mindestens im Hochvakuum gemessen werden.
 - Bei einem spezifischen elektrischen Widerstand in der Größenordnung von 10^{-3} Ohm·cm, einem Nadelabstand von 1 mm und 10 mA Strom ist ein Potentialunterschied im Mikrovolt-Bereich zu erwarten. Daher muß besonders der Einfluß von Thermospannungen berücksichtigt werden.
 - Zur Ausschaltung von Übergangswiderständen muß das Potential mit einem Kompensator gemessen werden, weil die Messung an den Spannungssonden dann stromlos erfolgt.
- Der verwendete 4-Punkt-Meßkopf ist in Abb.25 dargestellt.

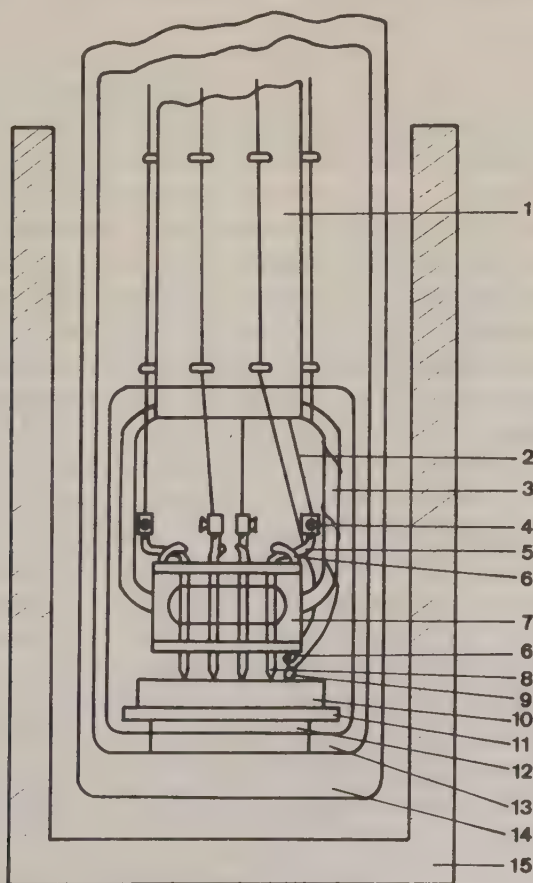


Abb.25: Schematische Ansicht des verwendeten Vierpunkt-Meßkopfes

Er bestand aus zwei Quarzplatten (1), die als Boden bzw. Deckel auf ein Quarzrohr (7) angeschmolzen waren. In die beiden Quarzplatten waren mit Ultraschall vier äquidistante, kollineare Löcher gebohrt (Abstand: 0.94 ± 0.02 mm, Durchmesser 0.65 ± 0.01 mm). Dieser Zylinder war über zwei Quarzbügel (3) mit einem Quarzführungsrohr verbunden, das im oberen kalten Teil der Apparatur über eine Spiralfeder herabgedrückt werden konnte. In den vier Löchern wurden vier Wolframnadeln (8) geführt, die auf einen Durchmesser von 0.60 ± 0.02 mm elektroliert waren. Die Wolframnadeln wurden unter Quarzhäkchen (6), die auf den Quarzdeckel angeschmolzen waren, federnd eingespannt, sodaß sie sich etwa 0.5 mm nach oben drücken ließen. Über Lüsterklemmen aus Molybdän (4) wurden die Wolframnadeln und die Wolframdrähte, $\varnothing$ 0.4 mm (2) für die Strom- bzw. Spannungszuleitungen zusammengepreßt. Ein Chromel-Alumel-Thermoelement (9) erlaubte die Temperaturmessung. Die vier Nadeln und das Thermoelement wurden auf die geschliffene Kristalloberfläche aufgesetzt. Der Kristall (10) befand sich auf einer Saphirplatte (11) und einem Quarzzylinder (12), die ihrerseits auf dem Boden eines Quarzrohres (mit seitlicher Öffnung) (13) lagen. Ein weiteres Quarzrohr (14), das über (13) geschoben werden kann, schloß das System hochvakuumdicht ($p \approx 10^{-5}$ Torr) ab. Ein Ofen (15), dessen Temperaturprofil genau gemessen war, konnte von unten über das Quarzmeßrohr gebracht werden. Direkt oberhalb des Ofens hielt eine Wasserkühlung den oberen Teil der Apparatur auf gleicher Temperatur. Der bei der Messung verwendete Gleichstrom besaß Stromstärken zwischen 1 - 10 mA. Die Spannung wurde mit einem Leeds & Northrup-K3-Kompensator gemessen. Ein Spiegelgalvanometer diente als Nullinstrument. Bei jeder Meßtemperatur wurde bei verschiedenen Stromstärken die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes überprüft. Zur Temperatureinstellung wurde jeweils 3h gewartet. Nach dem Abgleichen der Thermospannungen bei geöffneten Stromzuleitungen wurde dann durch die äußeren Nadeln ein Strom geschickt und das Potential gemessen. Bei geöffnetem Stromkreis ließ sich anschließend wieder der gleiche Thermospannungswert einstellen. Umpolen brachte keine Änderung des Widerstandswertes.

Eichung und Überprüfung der Apparatur:

Zur Ermittlung einer Apparatkonstanten wurde 50 Ohm·cm-Germanium bei Zimmertemperatur mit einem käuflichen Meßkopf (Alessi Industries) und anschließend mit der Quarzapparatur gemessen, für die sich dann eine Apparatkonstante 0.341 errechnen ließ:

$$S = 0.341 \cdot \frac{U}{I} \quad (\text{Ohm} \cdot \text{cm})$$

Die richtige Arbeitsweise der Apparatur wurde durch Ermittlung des Bandabstandes von Germanium (Preussag, Goslar) und Indiumantimonid (Siemens, Erlangen) überprüft. Die in den Abb. 26 und 27 graphisch dargestellten Messungen $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ zeigen, daß es sich um sehr reine Präparate handelt, die kurz oberhalb Zimmertemperatur Eigenleitung erreichen. Die schwache Abweichung der Eigenleitungsgeraden von strenger Linearität findet sich beim InSb auch in der Original-Arbeit von O. Madelung und H. Weiß⁽⁶⁵⁾.

Im Eigenleitungsgebiet wurde der Anstieg der Geraden bestimmt. In der Tab.27 sind die eigenen Meßwerte mit den Literaturwerten verglichen.

Tab. 27 Vergleich der gemessenen Bandabstände von Ge und InSb mit den Literaturwerten

	$\Delta E_g \quad (\text{eV})$	
	eigene Meßwerte	Literatur- Meßwerte
Ge	0.72 ± 0.03	$0.72^{(66,67)}, 0.78^{(62)}$
InSb	0.22 ± 0.04	$0.236^{(68)}, 0.26^{(62)}$

Da sich die experimentell ermittelten Bandabstände in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten befinden, kann auf eine einwandfreie Funktion der Leitfähigkeitsapparatur über mehrere Zehnerpotenzen des Widerstandes geschlossen werden: 10^{+2} bis 10^{-3} Ohm für Germanium, 10^{-2} bis 10^{-3} Ohm für InSb.

Abb.26: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer Germanium-Kontrollprobe

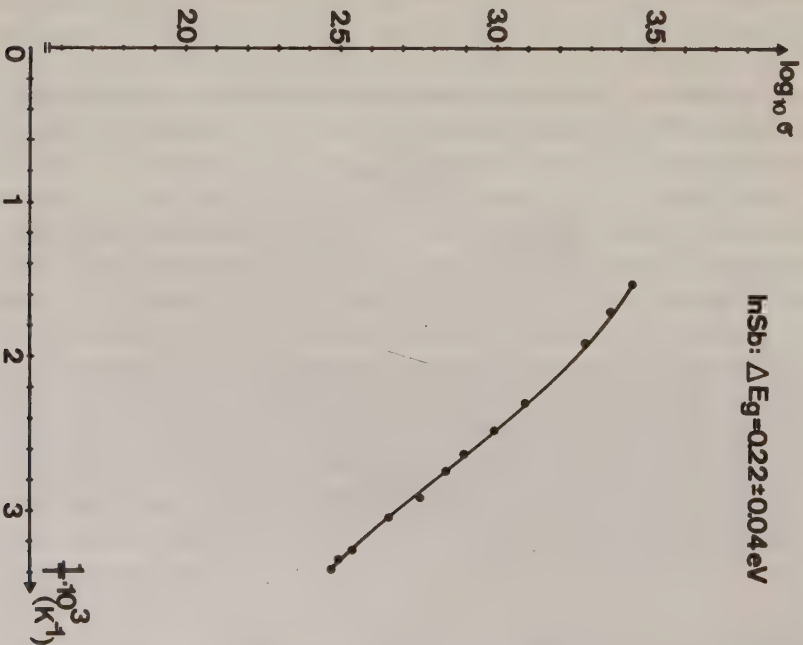
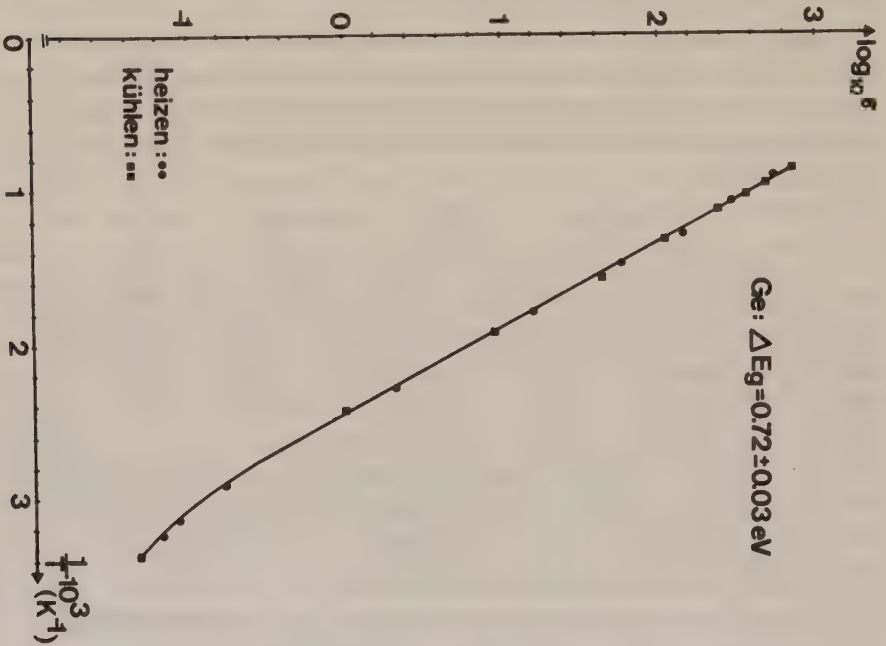


Abb.27: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer Indiumantimonid-Kontrollprobe

C. II. Magnetische Suszeptibilität

C. II. 1. Theoretische Grundlagen

Die Magnetisierung $\vec{M}$ in einem Festkörper in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$ kann folgendermaßen beschrieben werden

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

Der Proportionalitätsfaktor heißt Volumensuszeptibilität und ist eine dimensionslose Materialkonstante, die je nach der Art der chemischen Bindung im Festkörper eine charakteristische Größe einnimmt. Häufig wird statt der Volumensuszeptibilität χ die Massensuszeptibilität χ_g verwendet, die sich aus χ durch Division durch die Dichte d ergibt

$$\chi_g = \frac{\chi}{d} \quad \left(\frac{\text{e.m.u.}}{\text{g}} \right)$$

Die molare Suszeptibilität χ_M erhält man aus

$$\chi_M = \chi_g \cdot M \quad \left(\frac{\text{e.m.u.}}{\text{Mol}} \right) \quad (M: \text{Molmasse in g})$$

Je nach der Größe von χ_M lassen sich die Festkörper in drei Gruppen einteilen. Bei $\chi_M < 0$ sind sie diamagnetisch, bei $\chi_M > 0$ paramagnetisch und bei $\chi_M \gg 0$ ferromagnetisch.

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen spielt nur der Diamagnetismus und der Paramagnetismus von Leitungselektronen eine Rolle.

Diamagnetismus:

Nach dem Bohrschen Atommodell besteht ein Atom aus einem positiv geladenen Atomkern und negativ geladenen Elektronen, die um den Atomkern kreisen. Dabei sind die Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektron und die Zentrifugalkraft der Elektronen im Gleichgewicht

$$\frac{Z \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot r^2} = m \cdot \omega^2 \cdot r$$

(Z : Ordnungszahl, e : Elementarladung, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante, r : Bahnradius, m : Masse des Elektrons und ω : seine Winkelgeschwindigkeit.)

Beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes, das das Atom umgeben soll, wird die Winkelgeschwindigkeit der Elektronen um den Betrag $\Delta \omega$ („Larmor-Frequenz“) geändert

$$\Delta \omega = \frac{1}{2} e \frac{H}{m}$$

Diese Änderung bewirkt ein magnetisches Zusatzmoment $\Delta \bar{M}$, das entgegen der Richtung des äußeren Magnetfeldes gerichtet ist und es dadurch schwächt:

$$\Delta \bar{M} = -\frac{1}{6} \cdot e^2 \cdot \frac{h}{m} \cdot \bar{R}^2$$

($\bar{R}$: mittlerer Abstand des Elektrons vom Atomkern).

Für ein System aus n Elektronen muß summiert werden

$$\Delta \bar{M} = -\frac{1}{6} \cdot e^2 \cdot \frac{h}{m} \cdot \sum_{i=1}^n \bar{R}_i^2$$

sodaß sich für die molare Suszeptibilität ergibt

$$\chi_M = -\frac{e^2 N_L}{6m} \cdot \sum_{i=1}^n \bar{R}_i^2$$

(N_L : Loschmidt-Konstante)

(Larmor-Langevin-Beziehung) .

In der modernen Theorie ist $\bar{R}_i$ nicht mehr der mittlere Abstand zwischen Elektron und Atomkern; man setzt den Radialanteil ψ_R der Wellenfunktion ein, der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen beschreibt.

$$\bar{R}^2 = a_0^2 \cdot \frac{n^*(n^*+1)(n^*+1)}{(Z-s)^2}$$

a_0 : Bohrscher Atomradius

n : effektive Hauptquantenzahl

s : Abschirmungskonstante

Dieser Wert muß in die Larmor-Langevin'sche Beziehung eingesetzt werden, dann kann man daraus z.B. die Beiträge der einzelnen Elektronen zur Gesamt-Suszeptibilität berechnen. Mit steigender Zahl der Elektronen wächst der Diamagnetismusbeitrag.

Alle Festkörper besitzen einen von der Bewegung der Elektronen herrührenden Diamagnetismus. Er ist praktisch temperaturunabhängig.

Paramagnetismus:

Bei Festkörpern mit nicht aufgefüllten Bändern kann zusätzlich zum Diamagnetismus ein schwacher Paramagnetismus von Leitungselektronen auftreten.

In einem Kristall aus N einwertigen Metallatomen, z.B. Na, besetzen die N Leitungselektronen das zwei N fassende Energieband gerade halb, wobei jeder dieser Zustände mit „spinaufwärts“ und „spinabwärts“ besetzt ist. Das resultierende magnetische Moment

ist daher null. Beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes, das den Metall-Kristall umgibt, stellt sich die Hälfte der Spinnmomente in Feldrichtung, die andere Hälfte gegen die Feldrichtung. Dabei unterscheiden sich die Energien dieser Elektronen in Feldrichtung und gegen die Feldrichtung um den Betrag ΔE .

$$\Delta E = 2\mu H \quad (\mu: \text{magnetisches Moment})$$

Die Elektronen mit zum Feld parallelen Spin werden um den Betrag μH abgesenkt, die mit zum Feld antiparallelen Spin um den Betrag μH angehoben. Die obersten besetzten Zustände für die Elektronen mit zum Feld parallelem und antiparallelem Spin liegen nicht mehr bei gleicher Energie. Dadurch fließen von Elektronen mit zum Feld antiparallelem Spin so viele zu solchen mit zum Feld parallelem Spin ab bis die obersten besetzten Zustände bei gleicher Energie liegen. Das Gesamtband enthält nun aber mehr Elektronen mit zum Feld parallelem Spin als umgekehrt. Es verbleibt ein Überschuß magnetischer Momente in Feldrichtung: Das Metall ist schwach paramagnetisch.

Die Elektronentheorie der Metalle liefert für die paramagnetische Suszeptibilität des Elektronengases den Ausdruck

$$\chi_M = 4\mu_B^2 \frac{m \cdot \pi}{h^2} \left(\frac{3z \cdot N_L \cdot V_M^2}{\pi} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{\max}} \right)^2 \right]$$

(μ_B : Bohrsches Magneton

h : Plancksche Konstante

V_M : Molvolumen

$E_{\max}$: Energie des obersten Zustandes)

z : Zahl der Elektronen

Das zweite Glied in der eckigen Klammer $\frac{kT}{E_{\max}}$ ist in der Größenordnung von 10^{-3} und kann daher vernachlässigt werden, sodaß der Paramagnetismus des Elektronengases praktisch temperaturunabhängig ist. Neben dem Paramagnetismus des Elektronengases muß noch sein Diamagnetismus berücksichtigt werden, der gerade $\frac{1}{3}$ des Paramagnetismus ausmacht; insgesamt ergibt sich

$$\chi_M^{\text{El}} = 1.24 \cdot 10^{-6} (z \cdot V_M^2)^{1/3} \quad (V_M \text{ in cm}^3/\text{Mol})$$

Da der Diamagnetismus der abgeschlossenen Schalen und der Paramagnetismus des Elektronengases umgekehrtes Vorzeichen besitzen, kann meistens nur deren Summe bestimmt werden. Bei kleinem Diamagnetismus und größerem Paramagnetismus ist das Gesamtverhalten

paramagnetisch, umgekehrt bei starkem Diamagnetismus und schwachem Paramagnetismus diamagnetisch.

In Verbindung mit der Messung des elektrischen Widerstandes kann bei den EA-Verbindungen zwischen folgenden Fällen unterschieden werden:

- a) Halbleiter sind diamagnetisch und besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes.
- b) Metalle und Halbmetalle besitzen einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, wobei Metalle stärker paramagnetisch sind als Halbmetalle. (Halbmetalle haben bedeutend weniger „freie“ Elektronen.)

C. II.2. Meßprinzip und Apparatur

Viele Verfahren zur Messung der magnetischen Suszeptibilität beruhen auf der Kraftwirkung, die Proben in einem inhomogenen Magnetfeld erfahren. Bei kleinen Substanzmengen eignet sich sehr gut die Methode nach Faraday. Dabei wird die Kraftänderung am Ort eines großen Produktes von $H_y \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right)$ gemessen. H_y ist die magnetische Feldstärke in y-Richtung, $\frac{\partial H_y}{\partial z}$ der Feldgradient in z-Richtung. Große Werte des Produktes aus Feldstärke mal Feldgradient werden durch speziell geformte Polschuhe des Elektromagneten erreicht.

Die Kraft F_z in z-Richtung ergibt sich zu

$$F_z = v \cdot (\alpha_v - \alpha_0) \cdot H_y \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right)$$

(v: Volumen der Probe,

α_v : Volumenssuszeptibilität der Probe,

α_0 : Volumenssuszeptibilität des umgebenden Mediums) .

Im Vakuum von 10^{-3} Torr kann α_0 vernachlässigt werden. Bei Einführung der Massensuszeptibilität χ_g ist

$$F_z = m \cdot \chi_g \cdot H_y \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right)$$

(m: Masse der Probe)

Das Produkt aus Feldstärke mal Feldgradient wird über die Messung einer Probe bekannter Suszeptibilität, z.B. Reinst-Quecksilber, ermittelt.

Da der Paramagnetismus des Elektronengases und der Diamagnetismus um einen Faktor von 10^6 schwächer als Ferromagnetismus sind, können ferromagnetische Verunreinigungen schon im ppm-Bereich stören. Das einfache Verfahren von Honda⁽⁶⁹⁾ geht davon aus, daß Ferromagnetismus feldabhängig ist. Unter der Voraussetzung, daß die ferromagnetischen Verunreinigungen bis zur Sättigung magnetisiert sind, d.h. bei kleinen Proben in einem starken inhomogenen Magnetfeld (je nach Verunreinigung zwischen 5 - 7 kOe) läßt sich graphisch durch Auftragen von bei verschiedenen Feldstärken gemessenen χ -Werten gegen $\frac{1}{H}$ und Extrapolation auf $\frac{1}{H} = 0$ der ferromagnetische Anteil eliminieren (Abb.28).

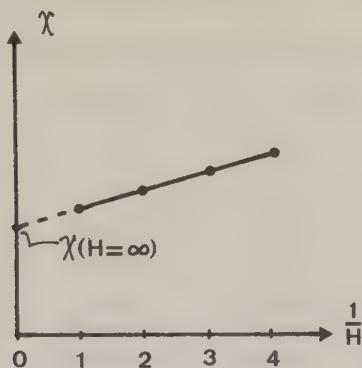


Abb.28: Extrapolation zur Eliminierung ferromagnetischer Verunreinigungen

Die eigenen Messungen der magnetischen Suszeptibilität erfolgten an einer Faraday-Waage von Dr. L. Schlapbach bei sechs verschiedenen Feldstärken H mit elektronischer Kompensation der Gewichtsänderung U (mV). U (mV) ist bei Gewichtszunahme positiv (Paramagnetismus, Ferromagnetismus) und bei Gewichtsabnahme negativ (Diamagnetismus). Die Elektromagneten hatten eine spezielle Polschuhform (geringster Abstand 55 mm) zur Erzielung eines größeren Bereichs mit konstantem $H_y \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right)$. Die Probe hing an einem langen Quarzfaden, an den ein Quarzgefäß mit eingepaßtem Deckel zur Aufnahme des Präparates befestigt war. Das Präparat wurde in der Argonkammer in einem Achatmörser zerrieben und etwa 350 mg in das Quarzgefäß abgefüllt und mit dem Deckel verschlossen. Das Quarzgefäß wurde dann anschließend in

die Magnetwaage gehängt und bis 10^{-3} Torr abgepumpt. Nach 30 - 45 min wurde die Gewichtsänderung $U_{\text{Quarz}} + \text{Substanz}$ in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen. Die Eichkurve des Magneten zeigte in dem gemessenen Bereich lineare Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke vom Erregerstrom. Anschließend wurde das leere Quarzgefäß mit und ohne Magnetfeld gewogen (U_{Quarz}).

Eichung und Überprüfung:

Die Apparatur wurde mit hochreinem Quecksilber geeicht. ($\chi_j = -0.1667 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./g). Es wurden 7.35 g Hg eingewogen. Die Meßergebnisse sind in Tab.23 zusammengestellt.

Tab. 28 Eichung der Magnetwaage mit Quecksilber

H	$-U_{\text{Quarz}}$	$-U_{\text{Quarz}} + \text{Hg}$	$-U_{7.35\text{g Hg}}$	$-U_{\text{Hg}}$
(SKT)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV/g)
9.00	12.23	52.59	40.36	5.49
8.00	10.58	45.63	35.05	4.77
7.00	8.81	37.68	28.97	3.53
6.00	6.84	29.37	22.53	3.06
5.00	4.89	21.14	16.25	2.21
4.00	3.23	13.85	10.62	1.32
3.00	1.76	7.88	6.12	0.83

In der ersten senkrechten Spalte der Tab.28 ist die magnetische Feldstärke angeführt, in der zweiten und dritten Spalte der Gewichtsverlust des leeren bzw. mit Hg gefüllten Quarzgefäßes. Aus der Differenz der dritten und zweiten Spalte ergibt sich der Gewichtsverlust für 7.35 g Hg bei verschiedenen Feldstärken (vierte Spalte) und durch 7.35 dividiert derjenige für 1.00 g Hg (fünfte Spalte). Die Zahlenwerte der ersten und letzten Spalte sind in der Abb. 29 graphisch dargestellt.

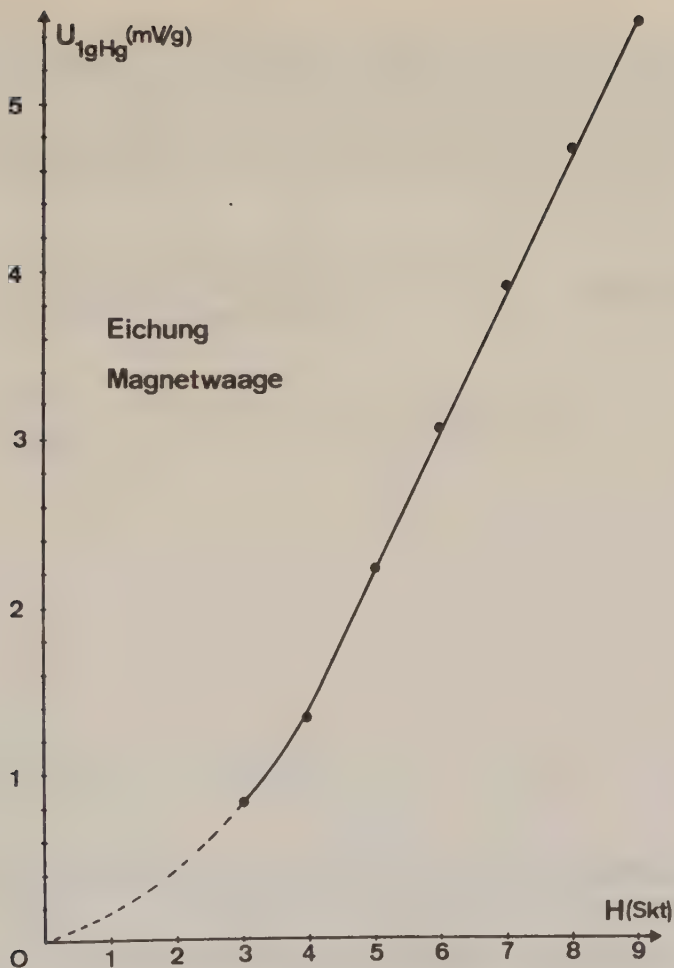
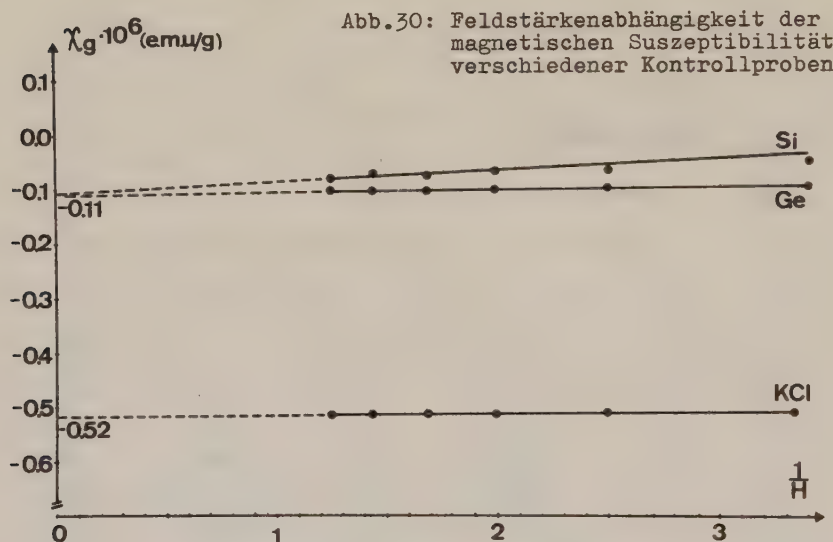


Abb.29: Eichung der Magnetwaage mit Quecksilber bei verschiedenen Feldstärken

Die Grammsuszeptibilität χ_g einer unbekannten Probe ergibt sich aus der Gewichtsänderung U_{Probe} (mV) und der Einwaage m (g) zu

$$\chi_g = - 0.1667 \cdot 10^{-6} \frac{U_{Probe} \text{ (mV)}}{U_{Hg} \text{ (mV/g)} \cdot m \text{ (g)}} \quad (\text{e.m.u./g})$$

Die richtige Funktion der Apparatur wurde durch Bestimmung der Suszeptibilität von „electronic grade“ Silicium und Germanium sowie von Kaliumchlorid (suprapur, Merck) überprüft. Die bei verschiedenen Feldstärken gemessenen Suszeptibilitäten wurden graphisch gegen $\frac{1}{H}$ aufgetragen und für $\frac{1}{H} = 0$ extrapoliert (Abb. 30).



In der Tab. 29 sind die gemessenen Molsuszeptibilitäten dieser Substanzen mit den Literaturwerten verglichen.

Tab. 29 Vergleich der gemessenen Suszeptibilitäten von Si, Ge und KCl mit den Literaturwerten

	$-\chi_g \text{ exp} \cdot 10^6$ (e.m.u./g)	$-\chi_M \text{ exp} \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)	$-\chi_M \text{ Lit} \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)
Si	0.11 ± 0.01	3.1 ± 0.3	3.12 (70)
Ge	0.11 ± 0.01	8.0 ± 0.8	7.63 (70)
KCl	0.52 ± 0.01	39 ± 1	39.0 (71)

Die experimentell bestimmten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die relativ hohen Fehlergrenzen sind

durch die geringe Einwaage von 350 mg bedingt.

Der geringe Anteil an ferromagnetischen Verunreinigungen in Si und Ge ist auf die Zerkleinerung dieser Präparate in einem .
Stahlmörser und die nicht restlose Entfernung des Eisens durch
mehrstündiges Kochen in HCl zurückzuführen.

C. III. Optisches Reflexionsvermögen

C. III. 1. Theoretische Grundlagen

Elektromagnetische Strahlung, die auf einen Festkörper trifft, kann mit diesem auf drei verschiedene Arten in Wechselwirkung treten. Ein Teil der Strahlung kann reflektiert, ein Teil absorbiert und ein Teil transmittiert werden. Als Energiebilanz ergibt sich

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{Reflexion}} + E_{\text{Absorption}} + E_{\text{Transmission}}$$

Das Reflexionsvermögen (R) ist definiert als Verhältnis der reflektierten I_{Refl} zur einfallenden Strahlungsintensität I_0

$$R = \frac{I_{\text{Refl}}}{I_0}$$

Entsprechendes gilt für das Absorptions- (A) und das Transmissionsvermögen (T)

$$A = \frac{I_{\text{Absorp}}}{I_0}$$

$$T = \frac{I_{\text{Transm}}}{I_0}$$

R, A und T haben je nach der Art der chemischen Bindung in verschiedenen Energiebereichen charakteristische Größen. So sind z.B. Metalle im sichtbaren Bereich des Lichtes (1.5 - 3.5 eV) undurchsichtig, d.h. T ist sehr klein und R groß. Umgekehrtes gilt für einen Isolator z.B. einen Einkristall aus KCl, der für sichtbares Licht durchlässig ist. D.h. T ist in diesem Fall groß und R klein.

R und T können als Funktion optischer Größen ausgedrückt werden

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

$$T = \frac{(1 - R)^2}{e^{\alpha \cdot d} - R^2 e^{-\alpha \cdot d}}$$

(n: reeller Brechungsindex

k: Extinktionskoeffizient

α : Absorptionskoeffizient

d: Schichtdicke

Die Messung von R und T über einen größeren Energiebereich erlaubt die Ermittlung optischer Konstanten wie des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstanten, die bei der Aufklärung der elektronischen Struktur von Festkörpern von großer Bedeutung sind.

Häufig ist es jedoch sehr schwierig, von den zu untersuchenden Präparaten dünne Schichten von wenigen Hundersteln mm zur Transmissionsmessung herzustellen, weil die Präparate reaktiv, spröde oder aber nicht stöchiometrisch zu verdampfen sind. In diesem Fall genügt die Kenntnis des Reflexionsvermögens über einen großen Energiebereich (0.1 - 12 eV), sodaß mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation die optischen Konstanten mit dem Computer angepaßt werden können. Zur Messung des Reflexionsvermögens müssen allerdings große Einkristalle sehr guter Oberflächenbeschaffenheit vorliegen, da Oberflächenstörungen die Messungen im UV stark beeinflussen.

Im Reflexionsspektrum wird das Minimum des Reflexionsvermögens als Plasmaresonanz bezeichnet, die zugehörige Frequenz als Plasmafrequenz ω_p

$$\omega_p^2 = 4\pi n \cdot e^2/m \cdot V$$

d.h. $\omega_p \propto \sqrt{n}$

(n/V: effektive Elektronenzahl pro Einheitsvolumen
m : effektive Elektronenmasse) .

Die Lage der Plasmafrequenz ist daher ein Maß für die effektive Elektronenzahl. Mit steigender Elektronenzahl verschiebt sich ω_p vom IR bis ins UV. Eine solche Verschiebung wird beim Übergang vom reinen Halbleiter zum dotierten Halbleiter zum Halbmetall und zum Metall gefunden.

Eine genaue Analyse der optischen Spektren erlaubt eine weitgehende Aufklärung der elektronischen Struktur von Festkörpern hoher Gittersymmetrie. So ist z.B. das Verständnis des elektronischen Aufbaus von Halbleitern wie Si, Ge, $A^{III}B^V$ -, $A^{II}B^{VI}$ -, aber auch der $A_2^{II}B^{IV}$ -Verbindungen wie Mg_2Si und Mg_2Ge zum überwiegenden Teil aus optischen Spektren gewonnen worden.

Unterscheidung von Metallen, Halbmetallen u. Halbleitern
auf Grund ihrer Reflexionsspektren:

Metalle:

Das Spektrum zeigt hohes Reflexionsvermögen im IR, das allmählich über den sichtbaren Bereich bis zum nahen UV etwas und im fernen UV stärker absinkt. Die Plasmafrequenz liegt zum UV-Bereich hin.

Als Beispiel ist das Reflexionsspektrum von Silber abgebildet (Abb. 31⁽⁷²⁾). Es zeigt vom IR bis etwa 3.5 eV ein hohes Reflexionsvermögen, das allerdings bei 3.85 eV (Plasmafrequenz) bis unter 1% R absinkt. Bei 4.0 eV erfolgt wiederum ein steiler Anstieg und dann ein langsames Absinken des Reflexionsvermögens.

Dotierte Halbleiter - Halbmetalle:

Dotierte Halbleiter und Halbmetalle besitzen zwischen sichtbarem Bereich und IR häufig die Plasmafrequenz. Zum fernen IR erfolgt ein steiler Anstieg der Reflexion, zum sichtbaren Bereich und nahen UV ein schwächerer Anstieg der Reflexion. Im fernen UV erfolgt das Absinken der Reflexion.

Als Beispiel ist das Reflexionsspektrum von Arsen abgebildet (Abb. 32⁽⁷³⁾). Es zeigt, daß die Plasmafrequenz im IR bei etwa 0.3 eV liegt. Zu kleineren Energiewerten hin erfolgt ein steiler Anstieg des Reflexionsvermögens bis auf 95%.

Reine Halbleiter:

Das Reflexionsspektrum zeigt geringes Reflexionsvermögen im IR wegen des Fehlens freier Elektronen. Vom sichtbaren Bereich bis zum nahen UV finden sich charakteristische Strukturen, die elektronischen Übergängen innerhalb der Bänder oder zwischen Bändern entsprechen. Zum fernen UV erfolgt ein Absinken der Reflexion.

Als Beispiele sind die Reflexionsspektren von Silicium und Germanium (Abb. 33^(74, 75)) sowie Mg_2Si und Mg_2Ge (Abb. 34⁽⁷⁶⁾) dargestellt. Sie zeigen den „flachen“ Verlauf des Reflexionsvermögens im IR und zwischen 2 - 6 eV Strukturen, die bekannten elektronischen Übergängen zuzuordnen sind.

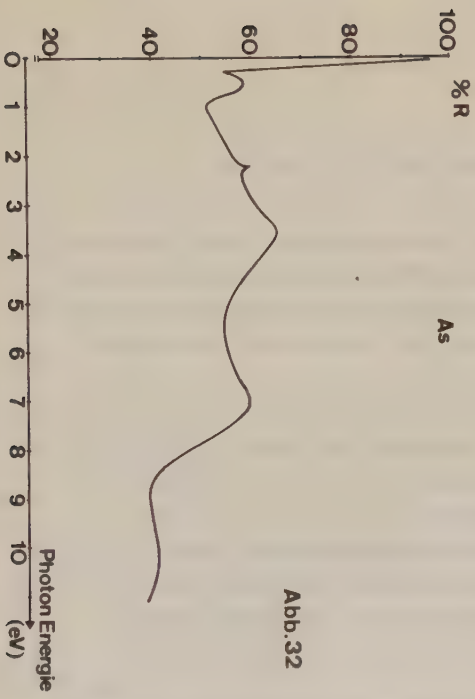
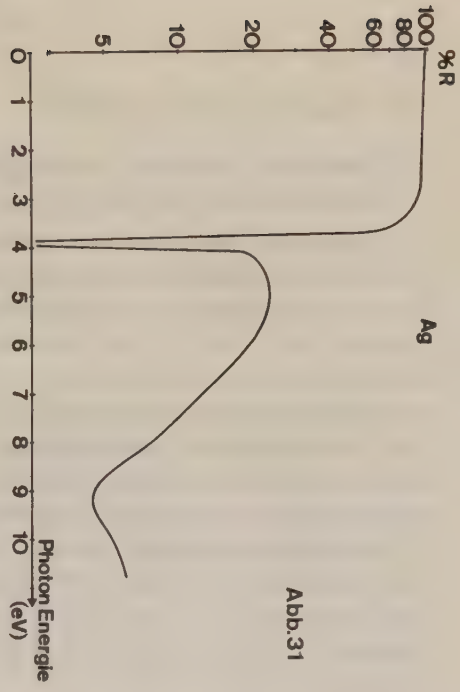
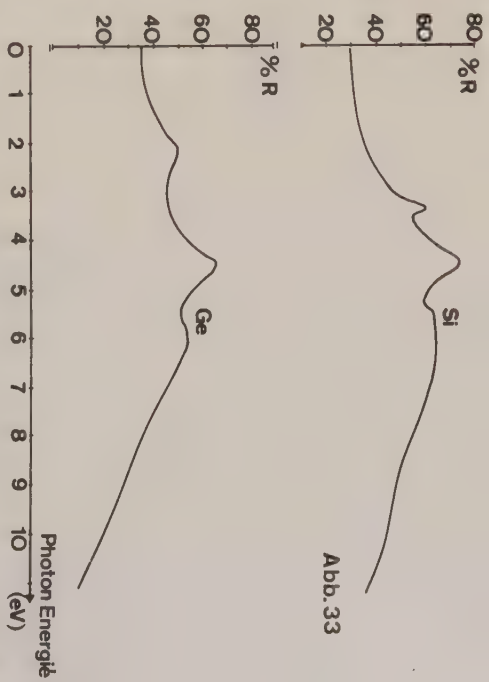
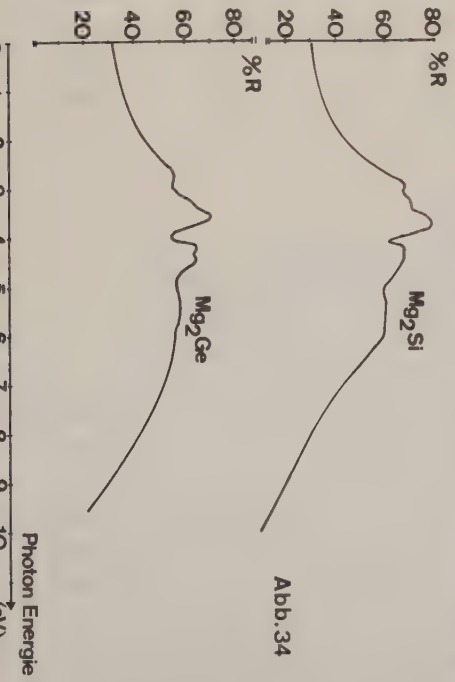
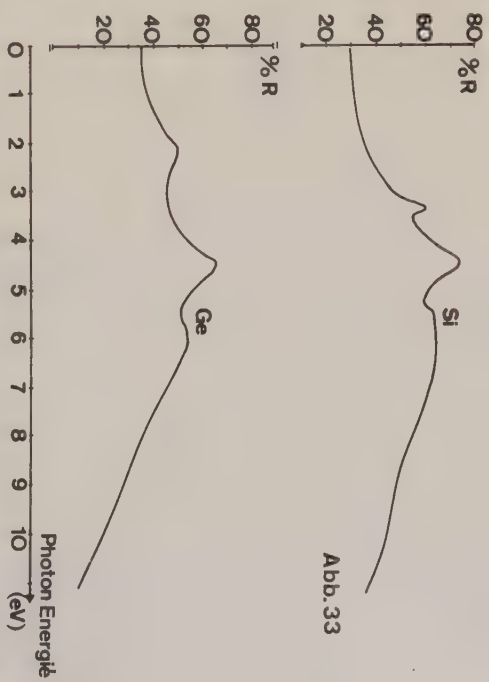


Abb. 31-34: Reflexionsspektren von Ag, As, Si, Ge, Mg_2Si u. Mg_2Ge



C. III. Meßprinzip und Apparatur

Die Messungen wurden an Apparaturen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Wachter durchgeführt.

Ein Reflexionsspektrometer besteht im Prinzip aus drei Teilen: einem Monochromator zur Erzeugung von Strahlung definierter Energie, einer Kristallhalterung (verschiebbar oder mit Spiegel zum Abgleich auf 100% R) und einem Detektor (Fotozelle oder Fotomultiplier mit Verstärker).

Die Reflexionsspektren zwischen 0.1 bis etwa 10 eV wurden an drei verschiedenen Spektrometern gemessen: zwischen 0.1 - 0.5 eV an einem Beckman- IR-Spektrometer, zwischen 0.5- 3.5 eV an einem Zeiss- Spektrometer und zwischen 3.5 -10 eV an einem Mc Pherson-Spektrometer mit Wasserstoffentladungsröhren. Zur Erzeugung einer guten Oberflächenbeschaffenheit mußten die Präparate mit 7μ -, 3μ - und 1μ -Diamantpaste hochglanzpoliert werden.

D. Untersuchungsergebnisse

I. Elektrische Leitfähigkeit:

In den Abb. 35 - 48 sind für die gemessenen Silicide und Germanide die spezifischen Widerstände ρ gegen die absolute Temperatur T (bei metallischem Leitungscharakter), der Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeiten σ gegen die reziproke absolute Temperatur (bei halbleitendem Leitungscharakter) aufgetragen.

In der Tab. 30 sind die Meßwerte für die EASi- und EAGe-Verbindungen, in der Tab. 31 diejenigen für die EASi₂- und EAGe₂-Verbindungen und in der Tab. 32 diejenigen für Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄, sowie die SESi₂ und SEGe₂-Verbindungen zusammengestellt.

Tab.30 Elektrisches Leitungsverhalten, ρ und $\frac{d\rho}{dT}$ der EASi- und EAGe-Verbindungen

	Leitungsverhalten	$\rho_{20^\circ\text{C}} \cdot 10^4 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})$	$\frac{d\rho}{dT} \cdot 10^7 (\text{Ohm}\cdot\text{cm}/\text{grad})$
CaSi	metallisch	0.9	3.0
CaGe	"	0.9	3.0
SrSi	"	1.0	3.0
SrGe	"	0.9	2.8
BaSi	"	1.2	2.1
BaGe	"	1.1	2.4

Tab.31 Elektrisches Leitungsverhalten, ρ , $\frac{d\rho}{dT}$ bzw. ΔE_g der EASi₂- und EAGe₂-Verbindungen

	Leitungsverhalten	$\rho_{20^\circ\text{C}} (\text{Ohm}\cdot\text{cm})$	$\frac{d\rho}{dT} \cdot 10^7 (\text{Ohm}\cdot\text{cm}/\text{grad})$	ΔE_g (eV)
CaSi ₂	metallisch	$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.3	
CaGe ₂	"	$1.2 \cdot 10^{-4}$	3.2	
SrSi ₂	"	$1.4 \cdot 10^{-4}$	3.6	
SrGe ₂	halbleitend	7		0.9
BaSi ₂	"	7		1.3
BaGe ₂	"	1		1.0

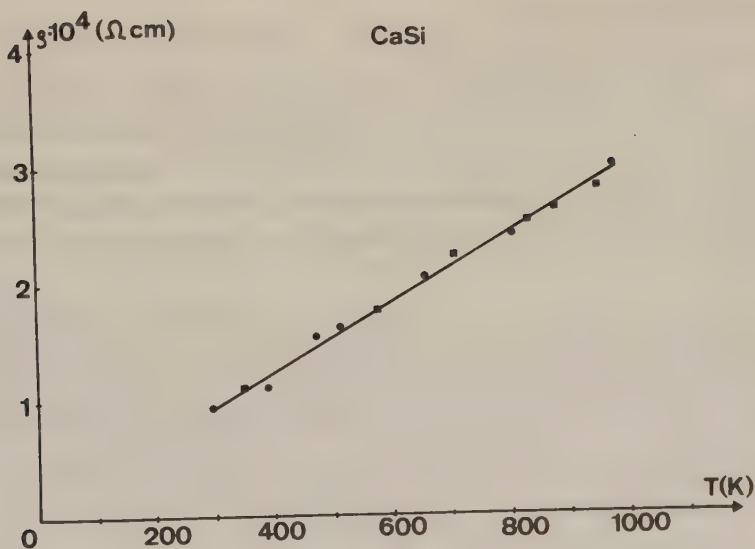


Abb. 35: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von CaSi

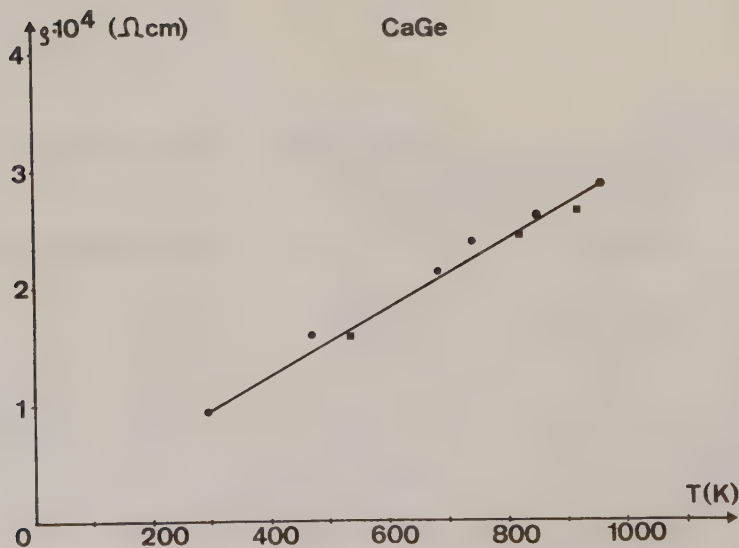


Abb. 36: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

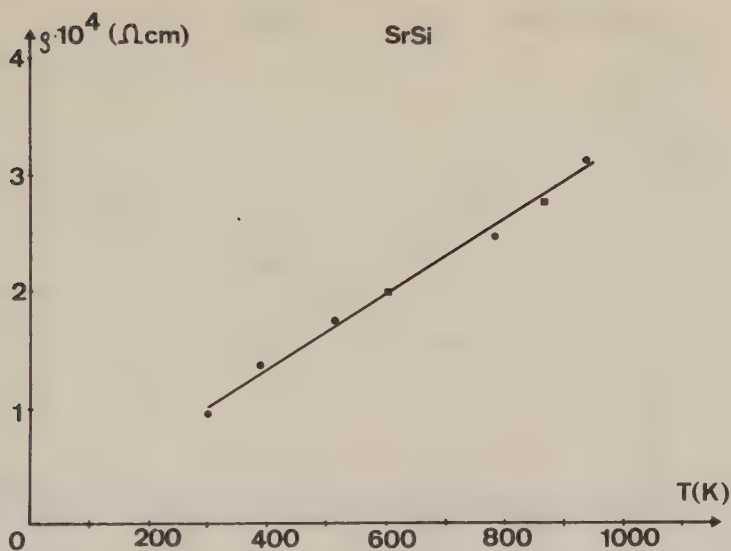


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von SrSi

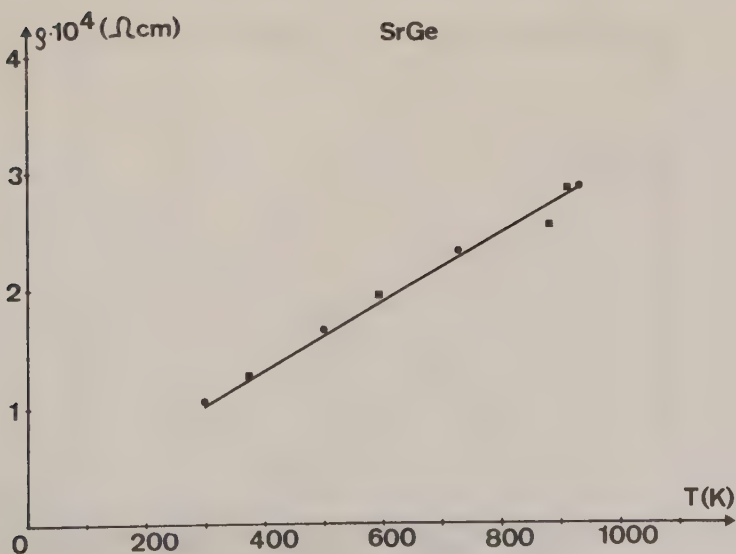


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von SrGe

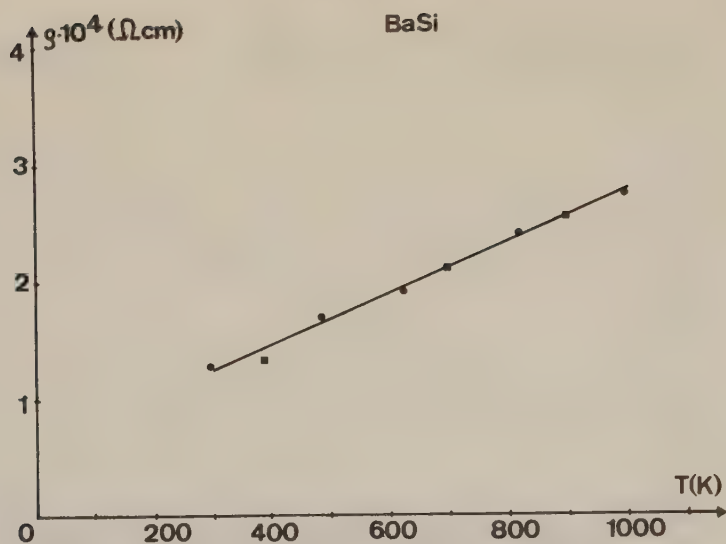


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von BaSi

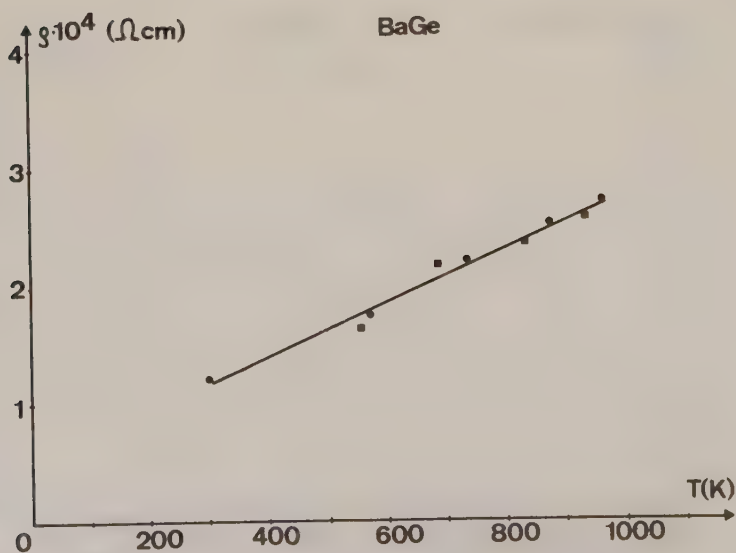


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von BaGe

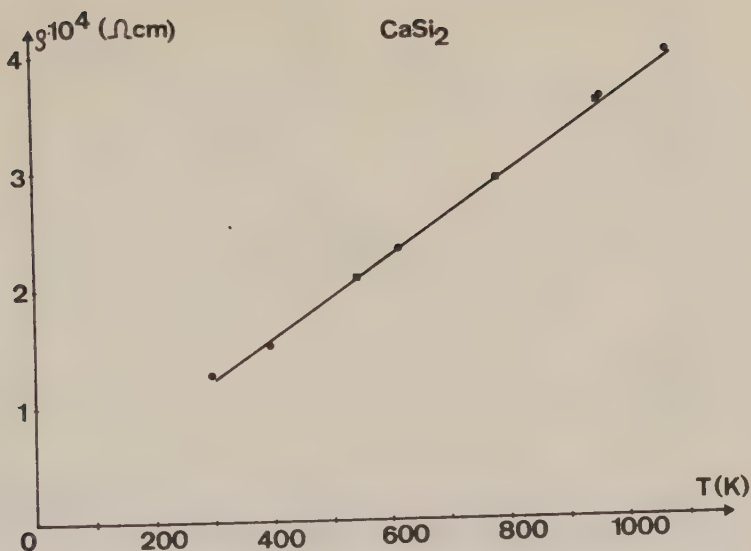


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von CaSi_2

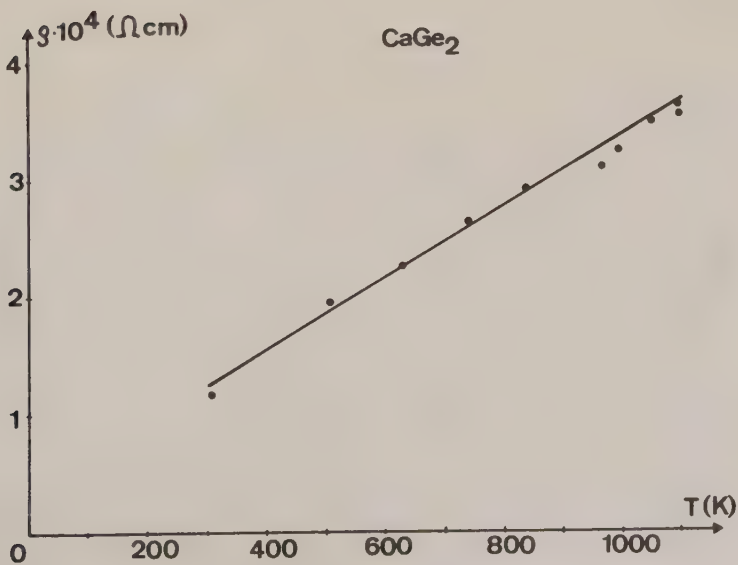


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von CaGe_2

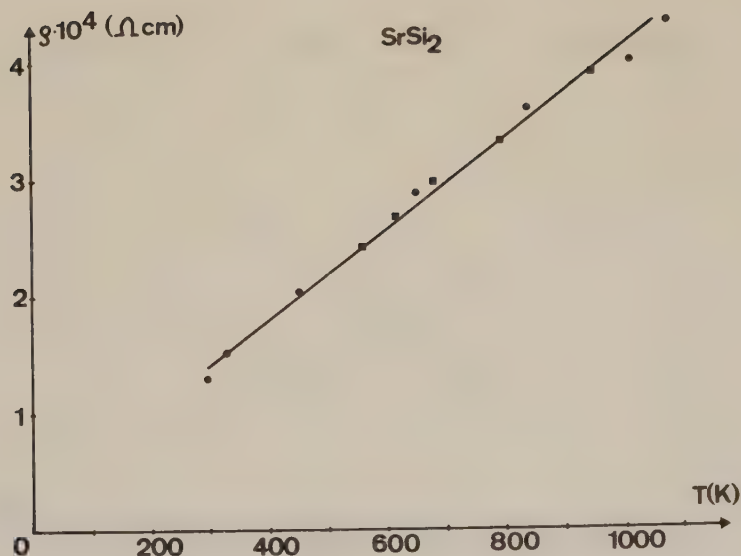


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von SrSi_2

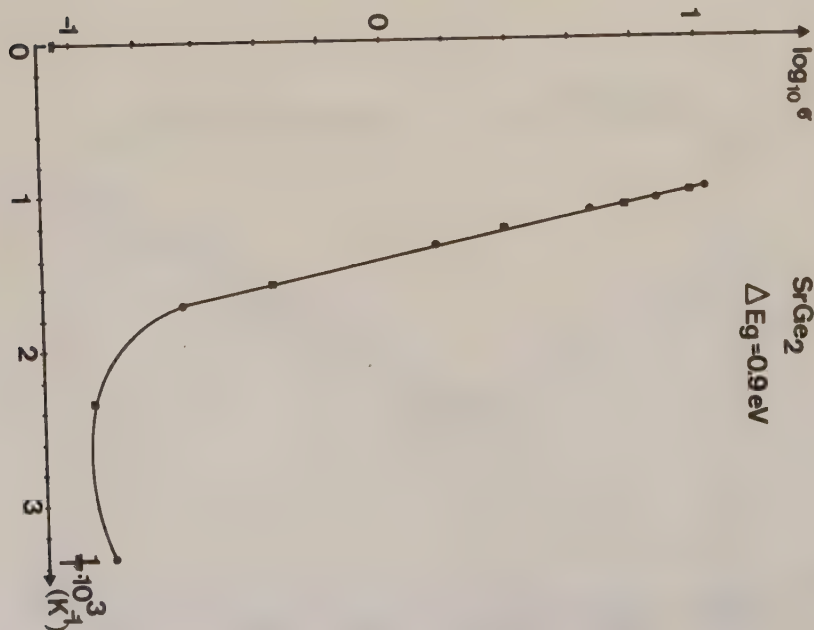


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von SrGe_2

Abb. 45: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von BaSi_2

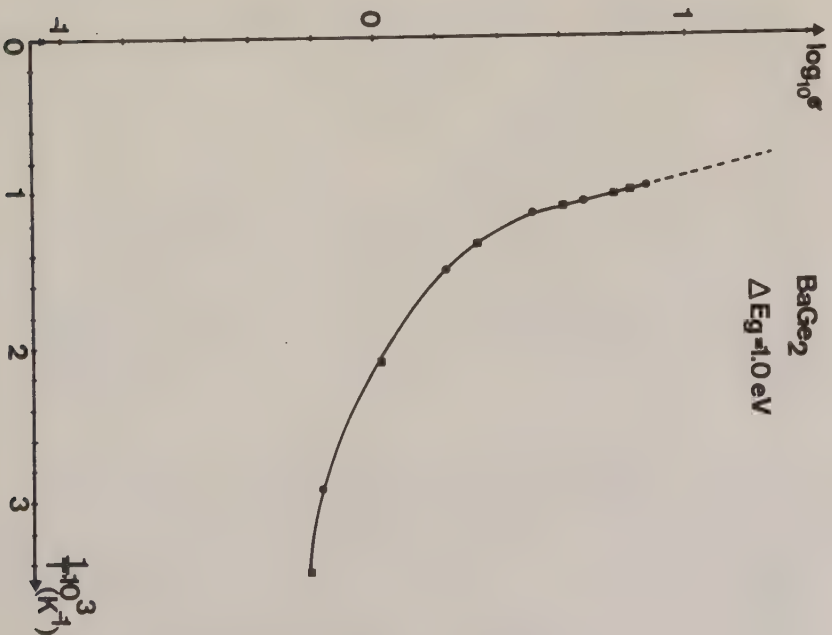
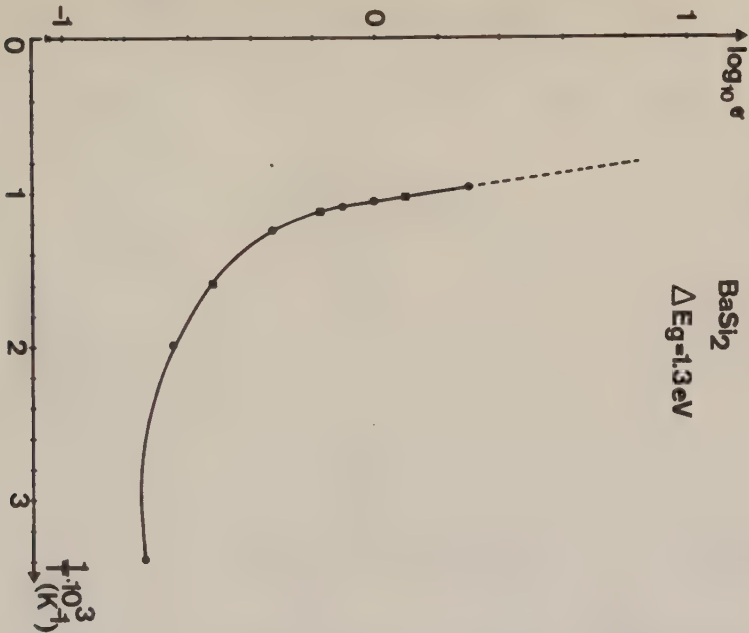


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von BaGe_2

Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ba_3Si_4

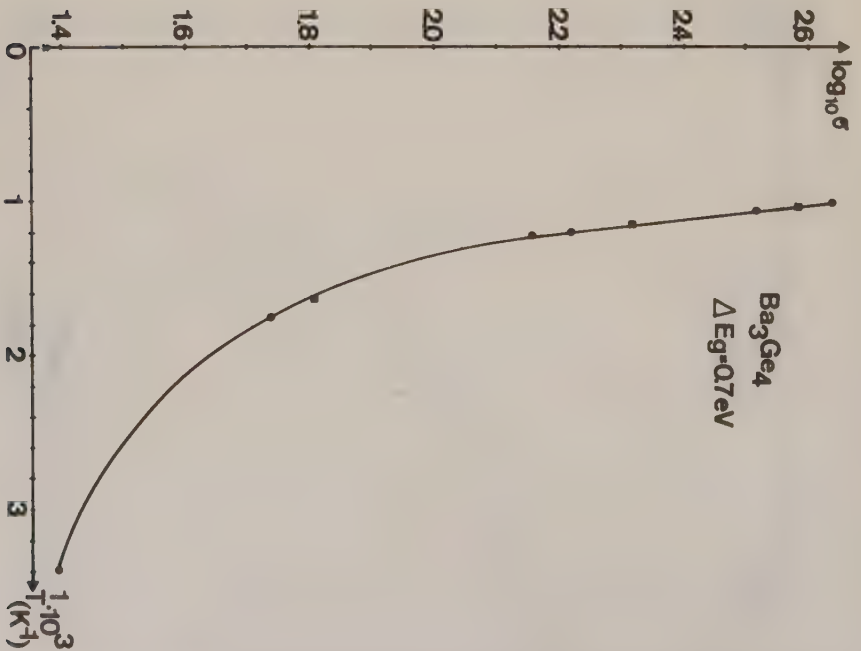
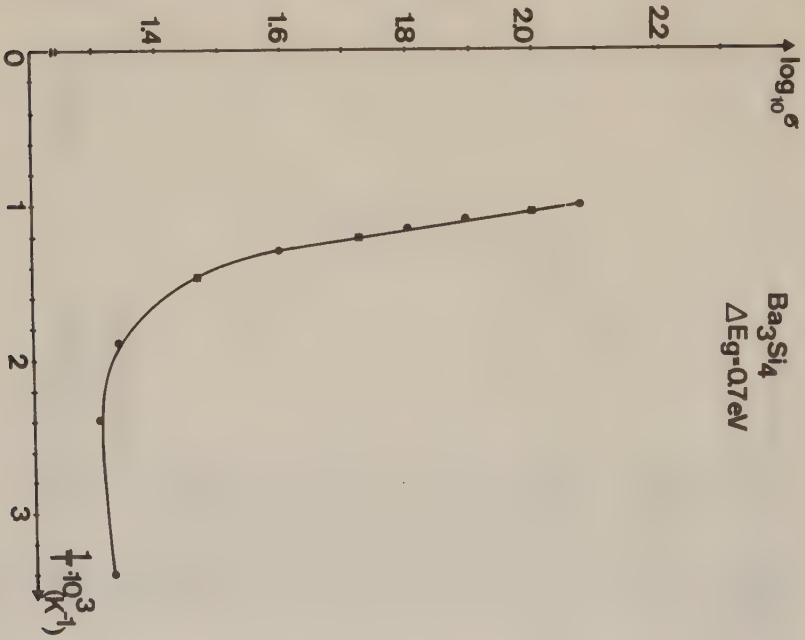


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ba_3Ge_4

Tab.32 Elektrisches Leitungsverhalten, ρ , $\frac{d\rho}{dT}$ bzw. ΔE_g für Ba_3Si_4 , Ba_3Ge_4 , sowie $SESi_2$ und $SEGe_2$

	Leitungs- verhalten	$\rho_{20^\circ C} (Ohm \cdot cm)$	$\frac{d\rho}{dT} \cdot 10^7 (Ohm \cdot cm / grad)$	$\Delta E_g (eV)$
Ba_3Si_4	halbleitend	$5 \cdot 10^{-2}$		0.7
Ba_3Ge_4	"	$4 \cdot 10^{-2}$		0.7
$EuSi_2$	metallisch	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4.6	
$EuGe_2$	"	$1.0 \cdot 10^{-4}$	2.0	
$YbSi_2$	wahrscheinlich metallisch*			
" $YbGe_2$ "	wahrscheinlich metallisch*			

*über Kopplungsverhalten im Hochfrequenz-Schwebeboot

Die gemessenen spezifischen Widerstände der metallischen Präparate sind nur auf einen geschätzten Faktor von etwa 2 genau, da reaktive Proben beim Einbau in die Apparatur etwas angelauten sind. Der Absolutbetrag des Widerstands ist bei Werten in der Größenordnung von 10^{-4} Ohm.cm und kleiner Probengröße auch sehr schwer genau zu bestimmen, weil der zu messende Potentialunterschied an die Grenze des Potentiometermeßbereichs (0.1 μV = 100 Nanovolt) kommt. Für das Messen von Potentialen im Nanovolt-Bereich muß das Potentiometer sehr genau thermostatisiert und die Luftfeuchtigkeit konstant gehalten werden. Da es bei den metallisch leitenden Proben nur auf das Temperaturverhalten und die Größenordnung des Absolutbetrages des spezifischen elektrischen Widerstandes ankommt, wurde auf den großen apparativen Aufwand zur sehr genauen Absolutbestimmung verzichtet, da diese reaktiven Proben dann auch in einer UHV-Apparatur hätten gemessen werden müssen.

Die gemessenen Bandabstände der halbleitenden Proben sind nur auf ± 0.2 eV genau, da der gemessene Eigenleitungsbereich viel kleiner als bei den Kontrollproben war und der Fehler bei diesen Proben schon ± 0.03 eV (Germanium) und ± 0.04 eV (Indiumantimonid) beträgt.

Ebenso können Korngrenzen bei polykristallinen Präparaten einen störenden Einfluß ausüben, der im Falle der Kontrollproben (Einkristalle) nicht wirksam war.

Das Leitungsverhalten für die EASi- und EAGe-Verbindungen ist von F. Hulliger und E. Mooser auf Grund von Abstandsüberlegungen vorhergesagt worden^(78, 79). Für CaSi_2 hatten diese Autoren an polykristallinem Material technischer Reinheit experimentell metallisches Verhalten gefunden^(78, 79), desgleichen J. Evers, H. Schäfer, G. Schön und A. Weiß⁽⁸⁰⁾ an chemisch reinen Einkristallen. Bei dem isotypen CaGe_2 liegt nach der vorliegenden Messung das gleiche Verhalten vor.

Für BaSi_2 war bereits in einer früheren Arbeit von V.S. Neshpor und G.V. Samsonov⁽⁸¹⁾ ein relativ hoher spezifischer Widerstand bei Zimmertemperatur ($\rho = \sim 0.38 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$) berichtet worden. Der für diese Verbindung dann von Samsonov⁽⁸²⁾ angegebene Bandabstand von $\Delta E_g = 0.48 \text{ eV}$ entspricht aber nach eigenen Messungen eher einer Verbindung der Zusammensetzung Ba_3Si_4 , für das in dieser Arbeit ein Bandabstand von 0.7 eV gemessen wurde. Damit stimmt überein, daß die Untersuchungen von Samsonov an Präparaten durchgeführt wurden, die er röntgenographisch nicht charakterisierte. Nach der eigenen experimentellen Erfahrung ist es durchaus wahrscheinlich, daß tatsächlich nicht BaSi_2 untersucht wurde.

Die eigenen Untersuchungen haben für SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 und für die 3:4-Phasen Ba_3Si_4 und Ba_3Ge_4 halbleitenden Leitungscharakter ergeben. SrSi_2 und " Sr_3Ge_4 " haben dagegen wieder metallischen Leitungscharakter. Offensichtlich bleibt der Leitungscharakter innerhalb eines Verbindungstyps bei den untersuchten Siliciden und Germaniden konstant.

D. II. Magnetische Suszeptibilität

Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten sind in den Abb.49-51 als Funktion der reziproken Feldstärke dargestellt. Die extrapolierten Gramm- und Mol-Suszeptibilitäten sind in den Tab.33 und 34 aufgeführt.

Tab.33 Gramm- und Mol-Suszeptibilitäten der EASi- und EAGe-Verbindungen

	$\chi_g \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)	$\chi_M \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)
CaSi	0.22	15
CaGe	0.10	11
SrSi	0.08	10
SrGe	0.03	5
BaSi	0.05	8
BaGe	0.02	4

Tab.34 Gramm- und Mol-Suszeptibilitäten der EASi₂- und EAGe₂-Verbindungen, sowie Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄

	$\chi_g \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)	$\chi_M \cdot 10^6$ (e.m.u./Mol)
CaSi ₂	-0.25	-24
CaGe ₂	-0.17	-31
SrSi ₂	-0.04	-6
SrGe ₂	-0.28	-65
BaSi ₂	-0.33	-64
BaGe ₂	-0.26	-74
Ba ₃ Si ₄	-0.14	-73
Ba ₃ Ge ₄	-0.15	-106

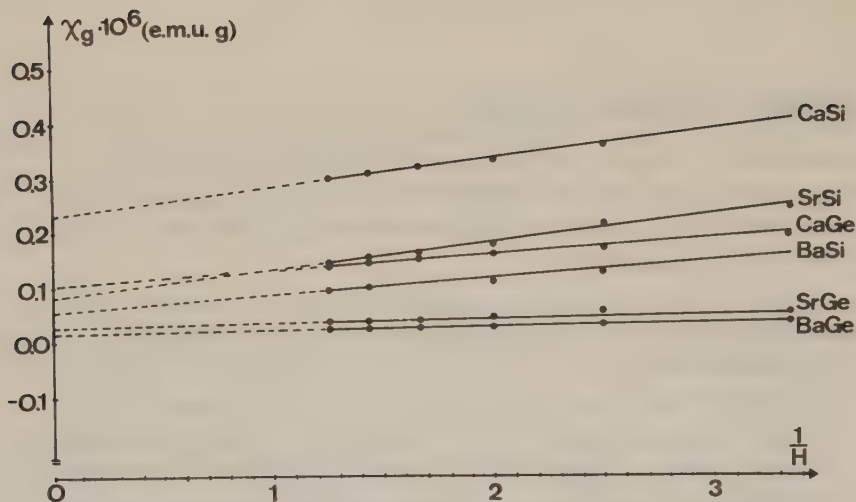


Abb.49: Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von EASi- u. EAGe-Proben

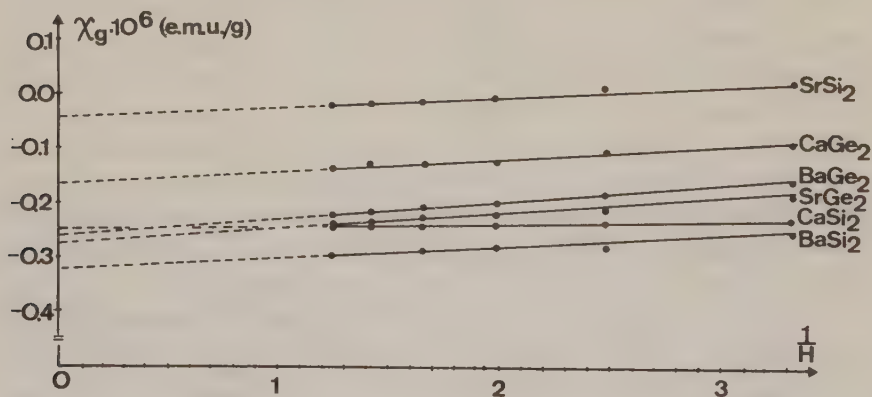


Abb.50: Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von EASi₂- u. EAGe₂-Proben

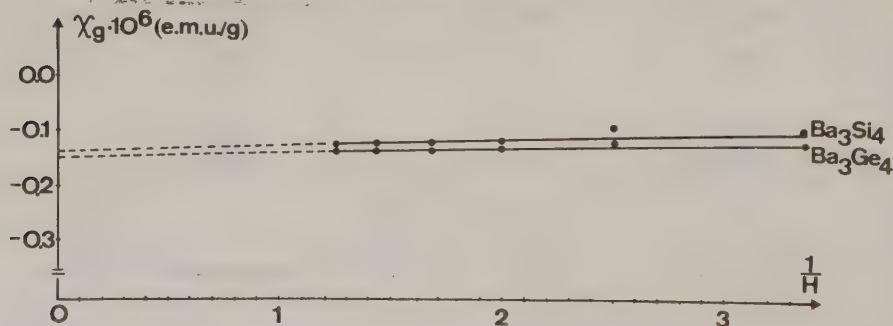


Abb.51: Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Ba₇Si₄- u. Ba₇Ge₄-Proben

Die Werte zeigen, daß die EASi- und EAGe-Verbindungen schwach paramagnetisch, die EASi₂- und EAGe₂-Verbindungen, sowie Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄ dagegen diamagnetisch sind.

Die gemessenen Grammsuszeptibilitäten sind nur auf $\pm 0.02 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./g genau, da nur geringe Einwaagen von ~ 350 mg verwendet wurden und die Extrapolation bei Anwesenheit von Spuren ferromagnetischer Verunreinigungen problematisch ist. Auch geringfügige Abweichungen von der Stöchiometrie können einen großen Einfluß haben.

Um bei den schwach paramagnetischen EASi- und EAGe-Verbindungen den reinen paramagnetischen Beitrag zu ermitteln, der den freien Elektronen des Elektronengases entspricht, muß um den diamagnetischen Beitrag der abgeschlossenen Elektronenschalen korrigiert

$$\chi_M^{\text{ges}} = \chi_M^{\text{Dia}} + \chi_M^{\text{Para}} \quad \text{werden.}$$

Die besten zur Zeit möglichen Korrekturen können mit den Klemm'schen Ionenssuszeptibilitäten durchgeführt werden. Diese Korrekturen sind für Messungen des Paramagnetismus von d- bzw. f-Elektronen, der um 2 - 3 Zehnerpotenzen größer ist als der Diamagnetismus der Ionenrümpfe, sehr gut. Für den Suszeptibilitätsanteil der freien Elektronen des Elektronengases sind diese Korrekturen von gleicher Größenordnung und haben daher einen großen Einfluß auf das Ergebnis. Die Ionenssuszeptibilitäten von Klemm sind häufig aus Suszeptibilitätsmessungen an Salzen abgeleitet, bei denen Additivität zwischen Kationen- und Anionen-Anteil vorausgesetzt wird. Diese Additivität gilt jedoch nicht streng. Der Bindungscharakter der EA-Silicide und -Germanide ist aber von dem der Salze, die Nichtleiter und durchsichtig sind, ziemlich verschieden. Daher führt die Korrektur der Suszeptibilitätsmessungen um den Diamagnetismus der Ionenrümpfe notwendigerweise zu einer Unsicherheit. Die Klemm'schen Ionenssuszeptibilitäten betragen

$$\chi_M \cdot 10^6 \text{ e.m.u./Mol}$$

Ca ²⁺	8
Sr ²⁺	15
Ba ²⁺	24
Si ⁴⁺	2
Ge ⁴⁺	7 (von Klemm geschätzt)

Aus ihnen und den Meßwerten ergibt sich der paramagnetische Anteil der freien Elektronen an der Suszeptibilität (Tab.35). Dieser Anteil liegt zwischen $+ 25 \cdot 10^{-6}$ bis $+ 35 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol.

Tab.35 Diamagnetische Korrekturen für die Ionenrümpfe bei den EASi- und EAGe-Verbindungen

	$\chi_{\text{M}}^{\text{ges}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{M}}^{\text{Dia}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{M}}^{\text{Para}} \cdot 10^6$	in e.m.u./Mol
CaSi	+ 15	-8 -2	+ 25	
CaGe	+ 11	-8 -7	+ 26	
SrSi	+ 10	-15 -2	+ 27	
SrGe	+ 5	-15 -7	+ 27	
BaSi	+ 8	-24 -2	+ 34	
BaGe	+ 4	-24 -7	+ 35	

Unter Verwendung des Modells freier Elektronen kann für $z=6$ ($\text{EA}^{2+}\text{Si}^{4+}$, $\text{EA}^{2+}\text{Ge}^{4+}$) der paramagnetische Anteil berechnet werden. Er liegt zwischen $+ 21 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol für CaSi und $+ 26 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol für BaGe im Vergleich zu den korrigierten gemessenen von $+ 25 \cdot 10^{-6}$ bis $+ 35 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol .

Die Suszeptibilitätsmessungen an den EASi- und EAGe-Verbindungen besagen, daß diese Verbindungen mehr oder weniger freie Elektronen besitzen, die ausgeprägte metallische Eigenschaften bewirken.

Bei den EASi_2 - und EAGe_2 -Verbindungen sind (abgesehen vom SrSi_2) die Beträge der diamagnetischen Korrekturen der Ionenrümpfe kleiner als das gemessene Gesamtmoment (Tab.36).

Tab. 36 Diamagnetische Korrekturen für die Ionenrümpfe bei den EASi_2 - und EAGe_2 -Verbindungen

	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{Dia}} \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{Para}} \cdot 10^6$
	e.m.u./Mol		
CaSi_2	-24	-8 - 4	
CaGe_2	-31	-8 -14	
SrSi_2	- 6	-15 - 4	+ 13
SrGe_2	-65	-15 -14	
BaSi_2	-64	-24 - 4	
BaGe_2	-74	-24 -14	

Die 10 Valenzelektronen ($\text{EA}^{2+}\text{Si}_2^{4+}$, $\text{EA}_2^{2+}\text{Ge}_2^{4+}$) müssen daher zusätzliche diamagnetische Beiträge liefern und sich in mehr oder weniger gefüllten Bändern befinden. Lediglich beim SrSi_2 verbleibt nach der diamagnetischen Korrektur für die Ionenrümpfe ein Paramagnetismus-Beitrag der „freien“ Elektronen von $+ 13 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol. Dieser Beitrag ist etwa halb so groß wie im SrSi mit $+ 23 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol.

Daß eine diamagnetische Korrektur mit den Klemm'schen Werten für die Ionenrümpfe brauchbar ist, geht aus einem Vergleich der Molsuszeptibilitäten von SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 hervor. Die Differenzen der experimentellen Werte entsprechen den entsprechenden Differenzen der Klemm'schen Ionensuszeptibilitäten.

Experimentell: $\chi_{\text{BaGe}_2} - \chi_{\text{SrGe}_2} = - 9 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol

nach Klemm : $\chi_{\text{Ba}^{2+}} - \chi_{\text{Sr}^{2+}} = - 9 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol ,

sowie

experimentell : $\chi_{\text{BaGe}_2} - \chi_{\text{BaSi}_2} = - 10 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol

nach Klemm : $2\chi_{\text{Ge}^{4+}} - 2\chi_{\text{Si}^{4+}} = - 10 \cdot 10^{-6}$ e.m.u./Mol .

Bei Ba_3Si_4 und Ba_3Ge_4 liegen die magnetischen Gesamtmomente in der Größe der Ionenkorrekturen, d.h. die 22 Valenzelektronen ($\text{EA}_3^{2+}\text{Si}_4^{4+}$, $\text{EA}_3^{2+}\text{Ge}_4^{4+}$) liefern im Gegensatz zu SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 keinen zusätzlichen diamagnetischen Beitrag. Ein geringer Paramagnetismus von Leitungselektronen kann ihn zu null kompensieren.

D. III. Optisches Reflexionsvermögen

In den Abb. 52 bis 54 sind die Reflexionsspektren von CaSi_2 , CaGe_2 und SrSi_2 abgebildet.

Die Reflexionsspektren der beiden isotypen Verbindungen CaSi_2 (Abb. 52) und CaGe_2 (Abb. 53) zeigen nach einem starken Abfall des Reflexionsvermögens (bei steigender Energie) im IR ein Minimum (Plasmaresonanz) bei 0.55 eV (CaSi_2) bzw. 0.45 eV (CaGe_2). Bei gleicher effektiver Elektronenmasse enthält demnach CaSi_2 mehr effektive Elektronen pro cm^3 als CaGe_2 .

Diese Aussage bleibt auch bestehen, wenn man zur Formeleinheit übergeht und berücksichtigt, daß die Elementarzelle von CaSi_2 mit $395 \text{ \AA}^3$ (in der TR6-Aufstellung) 5% kleiner als die von CaGe_2 mit $415 \text{ \AA}^3$ ist.

Das Reflexionsspektrum von SrSi_2 (Abb. 54) zeigt, daß das Reflexionsminimum bei 1.25 eV liegt, also weiter zu höheren Energien als im CaSi_2 und CaGe_2 verschoben ist. Das bedeutet eine größere effektive Elektronenzahl pro cm^3 im SrSi_2 und ausgeprägtere metallische Eigenschaften.

BaSi_2 , BaGe_2 und SrGe_2 erwiesen sich als so spröde, daß die Präparate beim Polieren der Kristalloberfläche schon bei schwachem Auflagedruck (besonders beim BaGe_2 und SrGe_2) zerbrachen. Außerdem liefen BaGe_2 und SrGe_2 bei geringsten Feuchtigkeitsspuren bräunlich an.

Von BaSi_2 konnte allerdings ein qualitatives Reflexionsspektrum aufgenommen werden. Es zeigte den für Halbleiter typischen flachen Verlauf der Reflexion im IR.

Eine Zuordnung der einzelnen Strukturen in den drei Reflexionsspektren ist bei dem erst geringen Kenntnisstand über diese Verbindungen wegen des unsymmetrischen Kristallgitters und der hohen Elektronenzahl pro Elementarzelle nicht ohne weiteres möglich.

Abb. 52:
Reflexions-
spektrum von
 CaSi_2

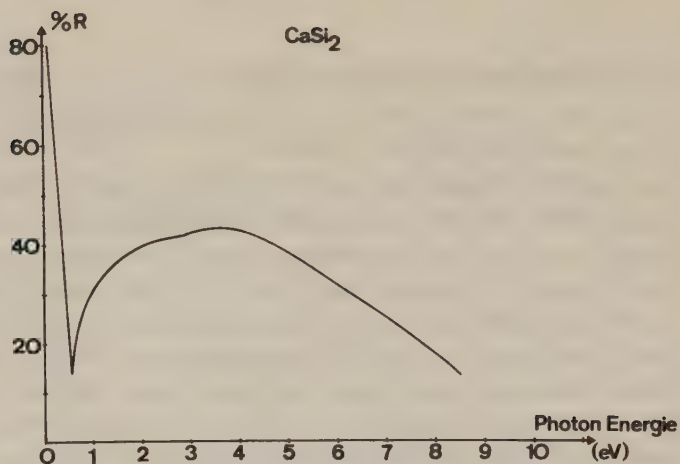


Abb. 53:
Reflexions-
spektrum von
 CaGe_2

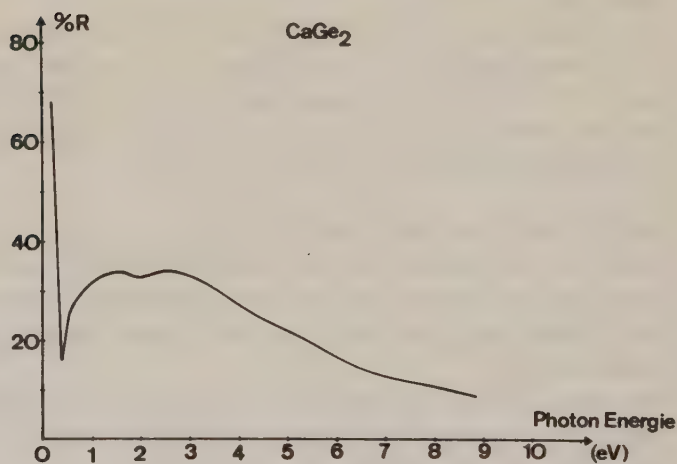
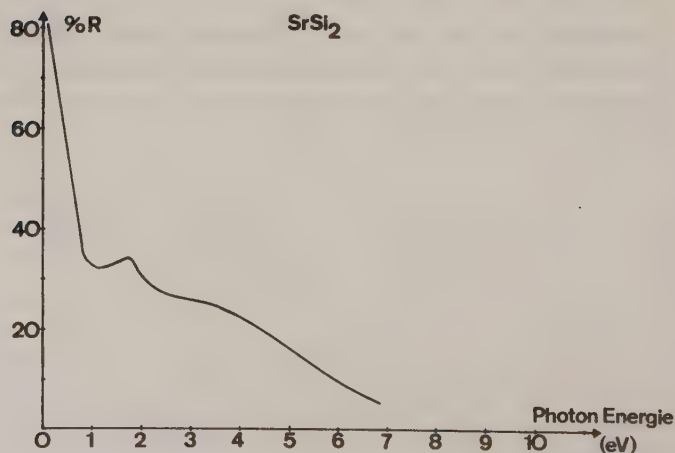


Abb. 54:
Reflexions-
spektrum von
 SrSi_2



E. Diskussion der Ergebnisse

E. I. 1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im letzten Kapitel dargestellten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

EA-Monosilicide und -Monogermanide (1:1)

CaSi-Typ: metallisch leitend
schwach paramagnetisch
(Metalle)

EA-Disilicide und -Digermanide (1:2)

CaSi₂-Typ: metallisch leitend
diamagnetisch
(Halbmetalle)

SrSi₂-Typ: metallisch leitend
schwach diamagnetisch
(Metall)

BaSi₂-Typ: halbleitend
diamagnetisch
(Halbleiter)

EA-Silicide und -Germanide der Stöchiometrie 3:4

Ba₃Si₄-Typ: halbleitend
diamagnetisch
(Halbleiter)

Die SE-Disilicide und -Digermanide leiten metallisch.

E. I. 2. Allgemeine chemische Überlegungen zur Vorhersage des Leitungsverhaltens

Im folgenden Abschnitt soll nun versucht werden zu diskutieren, ob sich aus allgemeinen Überlegungen heraus für diese Verbindungen sichere Vorhersagen des metallischen oder halbleitenden Leitungsvermögens machen lassen.

Von einem primitiven chemischen Standpunkt aus könnte man Silicium und Germanium als „Acceptor“- und die EA- (bzw. SE)-Metalle als „Donor“-Atome auffassen. Die Donorstärke steigt vom Calcium zum Barium. Dementsprechend sollte in einer solchen Verbindungsreihe der metallische Charakter bei der Ba-Verbindung am wenigsten ausgeprägt sein. Diese Überlegung wäre in erster Näherung unabhängig vom Gittertyp. Sie müßte um so stärker zum Tragen kommen, je größer das Verhältnis „Zahl der Acceptor-Atome zur Zahl der Donor-Atome“ in der Verbindung wird. Die experimentellen Befunde stimmen mit einem solchen Bild grob überein. In der Reihe der Silicide sollte der ausgeprägteste metallische Charakter beim CaSi und der ausgeprägteste halbleitende Charakter beim BaSi_2 auftreten.

Diese Überlegungen lassen sich auch auf andere Verbindungsreihen übertragen. Bei den $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ -Verbindungen des Magnesiums Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb bleibt die Donorstärke des Mg konstant, die Acceptorstärke sinkt vom Si zum Ge geringfügig, zum Sn und Pb hin aber stärker. Der metallische Charakter sollte daher in Übereinstimmung mit dem Experiment beim Mg_2Pb am ausgeprägtesten sein.

Beim Vergleich der Verbindungen $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}$, $\text{Mg}_2\text{Ge}/\text{Ca}_2\text{Ge}$, $\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Ca}_2\text{Sn}$ und $\text{Mg}_2\text{Pb}/\text{Ca}_2\text{Pb}$ bleibt jeweils die Acceptorstärke des B^{IV} -Elements konstant, während die Donorstärke vom Mg zum Ca steigt. Damit stimmt überein, daß der Bandabstand ΔE_g der Mg-Verbindungen kleiner ist als der der entsprechenden Ca-Verbindungen: $\text{Mg}_2\text{Si}(\Delta E_g = 0.7\text{eV})/\text{Ca}_2\text{Si}(1.9\text{eV})$, $\text{Mg}_2\text{Ge}(0.7\text{eV})/\text{Ca}_2\text{Ge}(\text{nicht gemessen})$, $\text{Mg}_2\text{Sn}(0.3\text{eV})/\text{Ca}_2\text{Sn}(0.9\text{eV})$ und $\text{Mg}_2\text{Pb}(0.0\text{eV})/\text{Ca}_2\text{Pb}(0.5\text{eV})$.

Problematisch wird es in den $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen mit Al, Ga und In, sowie den $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ -Verbindungen mit Zn, Cd und Hg. Hier kommt man zu unterschiedlichen Aussagen über die Donorstärken dieser Metalle je nachdem, welche Grundlage für sie herangezogen wird. Wählt man Energiedaten aus den Element-Element-Bindungen, dann wird in

der Reihe Al, Ga, In das Aluminium der stärkste Donor, das Gallium der schwächste. Indium hat eine geringfügig höhere Donorstärke als Gallium. Mit dem gleichen Datensatz ergibt sich in der Reihe Zn, Cd, Hg für das Cadmium eine geringfügig schwächere Donorstärke als für das Zink, für das Quecksilber aber eine erheblich geringere. Man kann damit innerhalb der einzelnen Reihen den qualitativen Gang der Zunahme des metallischen Charakters (entsprechend einer Abnahme des halbleitenden Charakters) vorhersagen. Eine absolute Skalierung, d.h. eine Einstufung unterschiedlicher Reihen, ist damit aber noch nicht möglich.

D. I. 3. (8 - N) -Regel zur Vorhersage des Leitungsverhaltens

In der Literatur wurden eine Reihe von Versuchen beschrieben, zu quantifizierbaren Voraussagen hinsichtlich des elektrischen Leitungsverhaltens zu kommen. Die meisten davon gehen von der (8 - N)-Regel aus, an deren Entwicklung Hume-Rothery, Zintl, Klemm und Busmann, sowie Mooser und Pearson Anteil halten.

Pearson^(83, 84) unterscheidet nach dem Grad der Auffüllung der Valenzschalen zwischen „Metall-Bindung“ ("metallic bond") und „Halbleiter-Bindung“ ("semiconductor bond"). Eine Metall-Bindung entsteht zwischen Atomen mit nicht gefüllten Valenzschalen sodaß die „Bindungen“ ("bond paths") sich durch die Kristallstruktur fortsetzen können. Eine „Halbleiter-Bindung“ entsteht zwischen Atomen, die durch Elektronenpaarbindung oder Elektronenübertragung gefüllte Valenzschalen besitzen. In diesem Fall können sich die Elektronen nicht so leicht wie im Fall der „Metall-Bindung“ durch das Kristallgitter bewegen. Die Anwesenheit von Atomen mit nicht gefüllter Valenzschale zerstört die „Halbleiter-Bindung“ nur dann, wenn direkter Kontakt zwischen den Atomen mit nicht gefüllter Valenzschale durch das Kristallgitter besteht. Daher kann das folgende zweidimensionale Schema^(83, 84) angegeben werden (Abb. 55, 1 bis 4).

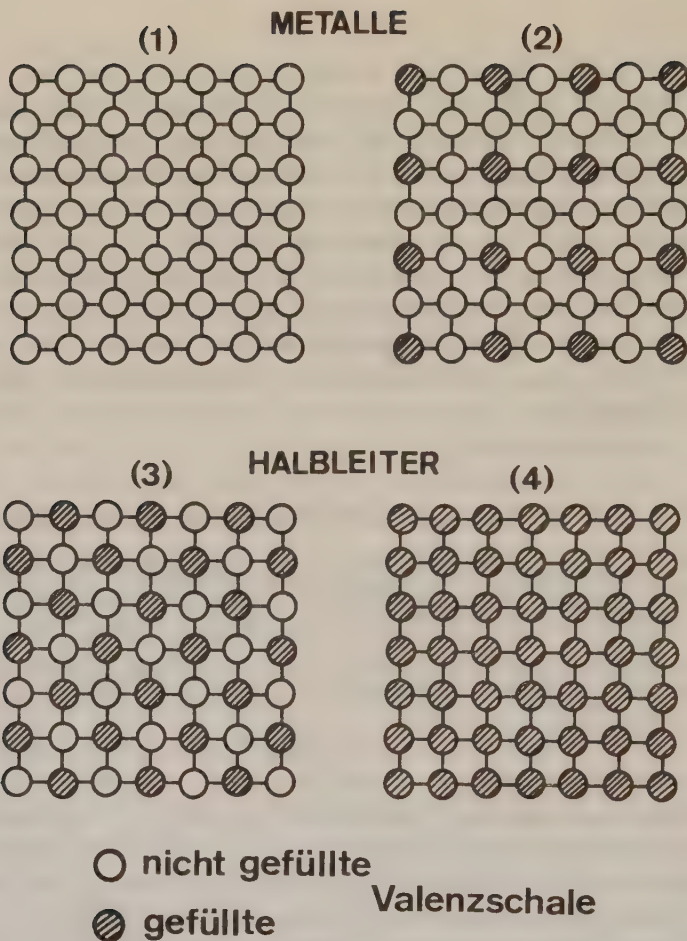


Abb.55: Zweidimensionale Atomanordnungen, die schematisch den Unterschied zwischen Metallen und Halbleitern verdeutlichen (83,84)

In (Abb. 55) (1) können sich die Elektronen frei über die nicht besetzten Valenzschalen der Gitteratome bewegen. In (2) ist die Bewegung der Elektronen über nicht besetzte Valenzschalen ebenfalls möglich, wegen der Anwesenheit von Atomen mit gefüllten Valenzschalen aber gegenüber (1) erschwert.

Weder in (3) noch in (4) können die Elektronen über nicht gefüllte Valenzschalen im Kristall bewegt werden. Die Bewegung bedarf erst einer energetischen Anregung. (In den Diagonalreihen von Atomen mit nur teilweise gefüllter Valenzschale der Abb. 55 (3) sind die Abstände wesentlich größer als in den horizontalen Reihen von (2).) Nach diesem einfachen Schema muß die Erklärung des Leitungsverhaltens von Festkörpern auf das Problem zurückgeführt werden, die mögliche Bewegung der Elektronen über nur teilweise besetzte Valenzschalen zu verfolgen. Man kommt damit zu dem gleichen Prinzip, das für die Bauprinzipien in den sog. Zintl-Phasen von Zintl, sowie Klemm und Busmann angewandt wurde und der $(8 - N)$ -Regel entspricht.

Mooser und Pearson⁽⁸⁵⁾ haben aus der $(8 - N)$ -Regel eine allgemeine Valenzregel abgeleitet, mit der sich alle Halbleiter erfassen lassen sollen. Sie lautet

$$\frac{n_a + n_c + b_a - b_c}{N_a} = 8 ,$$

wobei: n_a : Zahl der Valenzelektronen auf dem Anion

n_c : Zahl der Valenzelektronen auf dem Kation

b_a : Zahl der Anionen-Anionen-Bindung

b_c : Zahl der Kation-Kation-Bindung

N_a : Zahl der Anionen

(Alle Größen beziehen sich auf eine Formeleinheit.)

Verbindungen, für die die Valenzregel 8 ergibt, sollten Halbleiter sein, solche mit einem Wert ungleich 8 metallische Leiter.

Für die Silicide und Germanide ergibt sich daraus folgende Vorhersage (Tab. 37).

Tab. 37 Vorhersage des Leitungsverhaltens mit Hilfe der Valenzregel

	n_a	n_c	b_a	b_c	N_a	$\frac{n_a + n_c + b_a - b_c}{N_a}$
CaSi	6	0	2	0	1	8
CaGe	6	0	2	0	1	8
SrSi	6	0	2	0	1	8
SrGe	6	0	2	0	1	8
BaSi	6	0	2	0	1	8
BaGe	6	0	2	0	1	8
CaSi ₂	10	0	6	0	2	8
CaGe ₂	10	0	6	0	2	8
SrSi ₂	10	0	6	0	2	8
SrGe ₂	10	0	6	0	2	8
BaSi ₂	10	0	6	0	2	8
BaGe ₂	10	0	6	0	2	8
EuSi ₂	10	0	6	0	2	8
EuGe ₂	10	0	6	0	2	8
YbSi ₂	10	0	6	0	2	8
YbGe ₂	10	0	6	0	2	8
Sr ₃ Ge ₄	22	0	10	0	4	8
Ba ₃ Si ₄	22	0	10	0	4	8
Ba ₃ Ge ₄	22	0	10	0	4	8

Es erweist sich, daß alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten EA-Silicide und -Germanide die allgemeine Valenzregel erfüllen und daher Halbleiter sein sollten.

Experimentell zeigt sich jedoch, daß nur fünf von fünfzehn untersuchten Verbindungen Halbleiter sind (SrGe₂, BaSi₂, BaGe₂, Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄), die restlichen dagegen im Widerspruch zur Valenzregel metallisch leiten.

Hulliger und Mooser führen diese Abweichung von der Valenzregel vorwiegend „geometrische Faktoren“ an⁽⁷⁹⁾. Die für die Anwendung

der Formel notwendigen Parameter sind dann nicht mehr eindeutig definiert. Der die Kation-Kation-Bindungen berücksichtigende Parameter b_c z.B. (Tab.37) muß nicht unbedingt null sein. Er kann einen endlichen, wenn auch sehr kleinen Wert einnehmen. Dann wird beim Einsetzen in die Valenzregel ein von 8 geringfügig abweichender Wert erhalten, so daß das Halbleiterkriterium nicht mehr eindeutig erfüllt ist. Man kann aber der Geometrie formal dadurch Rechnung tragen, daß für Kationen und Anionen Koordinationszahlen Γ_c und Γ_a eingeführt werden. Die Valenzregel lautet dann⁽⁸⁶⁾

$$\frac{n_a + n_c + N_a \Gamma_a - N_c \Gamma_c}{N_a} = 8$$

Für niedrig symmetrische Gitter mit wenig regelmäßigen Koordinationspolyedern wird die Bestimmung der Größen Γ_a, c jedoch problematisch. Dieses zeigt z.B. ein Vergleich der Abstände der nächsten und übernächsten Nachbarn in den beiden Stapelvarianten des CaSi_2 (TR 6 und TR 3) (Tab.38).

Tab. 38 Vergleich der Abstände der nächsten und übernächsten Nachbarn in der TR 6 und der TR 3-Stapelvariante des CaSi_2 ⁽¹³⁾

	CaSi_2 TR 6	(Å)	CaSi_2 TR 3	(Å)
Ca-Ca				
nächste Nachbarn:	1 x 6 :	3.82	1 x 6 :	3.86
übernächste Nachbarn:	2 x 3 :	5.76	1 x 1 : 1 x 3 :	5.08 5.57
Ca-Si				
nächste Nachbarn:	2 x 3 : 2 x 1 :	3.10 3.15	2 x 3 : 1 x 1 :	3.03 3.06
übernächste Nachbarn:	2 x 3 :	4.92	1 x 3 :	3.76
Si-Si				
nächste Nachbarn:	1 x 3 :	2.41	1 x 3 :	2.45
übernächste Nachbarn	1 x 6 :	3.82	1 x 9 :	3.86
gleiche Schicht				

Die Koordinationszahl der Calcium-Atome gegenüber Ca ist in beiden Aufstellungen 6, die der Calcium-Atome gegenüber Si in der TR 6-Aufstellung 8 und in der TR 3-Aufstellung 7 und die der Silicium-Atome gegenüber Si jeweils 3. Allerdings befinden sich in beiden Aufstellungen die übernächsten Si-Nachbarn der Si-Atome mit 3.82 bzw. 3.86 Å in einem Abstand, der in der Größe des extrapolierten v.d.Waals-Durchmessers (3.9 Å) (Tab.39) liegt.

Tab. 39 Van der Waals-Radien⁽⁸⁷⁾

(Å)			extrapolierte Werte
Cl	S	P	Si
1.80	1.85	1.9	1.9 ⁵
Br	Se	As	Ge
1.95	2.00	2.0	2.0 ⁵

Dadurch sind noch schwache elektronische Wechselwirkungen zwischen diesen Si-Atomen anzunehmen. Die Koordinationszahl $\Gamma_a=3$ berücksichtigt nur die drei Si-Atome, die einen Abstand von 2.41 bzw. 2.45 Å voneinander haben. In Wirklichkeit muß der Γ_a -Wert etwas größer als 3 gewählt werden.

E. I. 4. Bindungslängen zur Vorhersage des Leitungsverhaltens

An diesem Beispiel wird deutlich, wie schwierig es ist, die Koordinationszahlen $\Gamma_{a,c}$ bei der Anwendung der Valenzregeln willkürfrei zu definieren. In hochsymmetrischen Gittern, wie z.B. im Zinkblende- oder im Antifluorit-Gitter, können diese Parameter noch leicht festgelegt werden, bei wenig symmetrischen Gittern ist man dagegen auf die Heranziehung von Bindungslängen angewiesen.

Dabei können die Bindungslängen in den entsprechenden Verbindungen unter sich oder aber auch mit denjenigen der Elementgitter verglichen werden. In vielen Fällen ist der direkte Vergleich mit den Elementgittern problematisch, weil dabei die unterschiedlichen Koordinationszahlen berücksichtigt werden müssen.

Eine Diskussion auf der Basis der Bindungslängen ist vor allen Dingen von Hulliger und Mooser durchgeführt worden^(78, 79).

Diese Autoren kommen zur richtigen Vorhersage des Leitungsverhaltens in den EASi- und EAGe-Verbindungen, sowie CaSi_2 und BaSi_2 .

Die Bindungselektronen können sich im Kristallgitter nur bewegen, wenn Atome mit nicht gefüllten Valenzschalen „nahe genug“ aneinander angeordnet sind, so daß sich die Orbitale überlappen können (Abb. 55). Mit wachsendem Abstand dieser Atome voneinander wird die freie Bewegung der Elektronen erschwert. Die metallischen Eigenschaften sinken dann, bis mit großem Abstand die Elektronen lokalisiert bleiben und Halbleitung erreicht wird. In einem Festkörper der chemischen Zusammensetzung A_xB_y ist die Wahrscheinlichkeit der Überlappung der Orbitale zwischen den Atomen A groß, wenn der A-A-Abstand in diesen Verbindungen kleiner oder gleich dem Abstand A-A im Element A ist. Mit wachsendem Abstand A-A in der Verbindung sinkt die Wahrscheinlichkeit der Überlappung der Orbitale.

Da die Abstände der Atome in den Verbindungen häufig dem Elementabstand nahe kommen, kann dieser Vergleich nur ein begrenzt qualitatives Kriterium für die Vorhersage des Leitungsverhaltens von Festkörpern sein.

EA-Monosilicide und EA-Monogermanide:

Charakteristisch für die Struktur dieser Verbindungen sind die gewellten Ketten der Si- bzw. Ge-Atome, die das Kristallgitter durchziehen. Wenn die Valenzschalen der Si- bzw. Ge-Atome nicht gefüllt sind, d.h. wenn nicht eine extreme Formulierung $\text{EA}^{2+}\text{Si}^{2-}$, $\text{EA}^{2+}\text{Ge}^{2-}$ anzunehmen ist, bewirken diese Ketten für sich schon metallische Leitfähigkeit. Hinzu kommt, daß die EA-EA-Abstände in diesen Siliciden und Germaniden viel kürzer (bis zu 13%) als in den EA-Metallen sind (Tab. 39).

Tab. 39 Vergleich der EA-EA-Abstände in den EASi_2 - EAGe_2 -Verbindungen und den EA-Metallen

	EA-EA-Abstand in EA-Verbindung (Å)	EA-EA-Abstand in EA-Metall (Å)	(KZ)
CaSi	3.61	3.947	(12)
CaGe	3.58	3.947	(12)
SrSi	3.76	4.302	(12)
SrGe	3.72	4.302	(12)
BaSi	3.84	4.347	(8)
BaGe	4.11	4.347	(8)

Die Bindungselektronen können sich ebenso über nicht gefüllte Valenzschalen der EA-Atome durch das Kristallgitter bewegen und metallische Leitfähigkeit bewirken.

EA-Disilicide und EA-Digermanide:

Da in CaSi_2 , CaGe_2 und SrSi_2 das Si- bzw. Ge-Teilgitter aus einem zwei- bzw. dreidimensionalen Netzwerk besteht, genügt schon das Nichtauffüllen der Valenzschalen der Si- bzw. Ge-Atome, d.h. wenn nicht eine extreme Formulierung von $\text{EA}^{2+}\text{Si}_2^-$, $\text{EA}^{2+}\text{Ge}_2^-$ angenommen wird, um die Bindungselektronen über das ganze Si-Teilgitter verteilen zu können. Dagegen sind im SrGe_2 , BaSi_2 , BaGe_2 die Si_4^- - bzw. Ge_4^- -Tetraeder soweit entfernt (4.03 Å im BaSi_2 und 3.92 Å im SrGe_2), daß die Elektronen bei nicht aufgefüllten Valenzschalen der Si- bzw. Ge-Atome nicht von Tetraeder zu Tetraeder übertragen werden können.

Die EA-EA-Abstände sind im SrGe_2 und BaSi_2 nicht kleiner als in den EA-Metallen, jedoch sind sie es für CaSi_2 und CaGe_2 , sowie beträchtlich kleiner für SrSi_2 (Tab.40).

Tab. 40 Vergleich der EA-EA-Abstände in EASi_2 , EAGe_2 mit den EA-Metallen

	EA-EA-Abstand in EA-Verbindung (Å)	EA-EA-Abstand in EA-Metall (Å)	(KZ)
CaSi_2^*	3.83	3.947	(12)
CaGe_2^*	3.94	3.947	(12)
SrSi_2	4.00	4.302	(12)
SrGe_2	4.30	4.302	(12)
BaSi_2	4.38 - 4.44	4.347	(8)
BaGe_2^{**}	$\geq 4.38 - 4.44$	4.347	(8)

* TR 3-Aufstellung

** freie Positions-Parameter zur Abstandsbestimmung nicht bekannt; nach den Gitterkonstanten kann der Ba-Ba-Abstand aber nicht kürzer als im BaSi_2 sein.

Es ist allerdings nicht ohne weiteres einzusehen, warum im BaSi_2 bei ähnlichen Ba-Ba-Abständen wie im Metall sich die Orbitale nicht überlappen sollten. Als wesentlicher Unterschied zum Metall bleibt hier nur, daß die dreidimensionale Ausbildung kurzer Ba-Ba-Abstände nicht mehr erfüllt ist. Es wird vielleicht für eine zukünftige Untersuchung wichtig sein, in diesen nicht mehr hochsymmetrischen Phasen die Anisotropie der Leitfähigkeit zu studieren.

SE-Disilicide und SE-Digermanide:

In EuSi_2 , EuGe_2 , YbSi_2 und „ YbGe_2 “ besteht das Si- bzw. Ge-Teilgitter aus zwei- bzw. dreidimensionalen Netzwerken, die bei Nichtauffüllung der Valenzschalen für sich schon metallische Leitung verursachen könnten.

Die SE-SE-Abstände sind in den Eu-Verbindungen größer, in den Yb-Verbindungen kleiner als in den SE-SE-Metallen (Tab.41).

Tab. 41 Vergleich der SE-SE-Abstände in $\text{SESi}_2, \text{SEGe}_2$ mit den SE-Metallen

	SE-SE-Abstand in SE-Verbindung (Å)	SE-SE-Abstand in SE-Metall (Å)	(KZ)
EuSi_2	4.29	3.989	8
EuGe_2	4.10	3.989	8
YbSi_2	3.77	3.880	12
YbGe_2^*	3.78	3.880	12

*Yb-Yb-Abstand in der Th_3Pt_5 -Aufstellung

Die metallischen Eigenschaften von YbSi_2 und „ YbGe_2 “ sollten daher ausgeprägter sein als die von EuSi_2 und EuGe_2 . Im Vergleich mit den EA-Verbindungen ist das EuSi_2 wieder schwer verständlich. Man muß hier jedoch berücksichtigen, daß für diese Verbindungen keine Präzisionsbestimmungen der Kristallstruktur vorliegen und die Bindungslängen vielleicht noch zu korrigieren sind.

EA-Silicide und EA-Germanide der Stöchiometrie 3:4:

Die Kristallstruktur von Sr_3Ge_4 besteht aus Germanium-Sechsecknetzen, die über die Kanten verknüpft sind und daher bei nicht aufgefüllten Valenzschalen der Ge-Atome schon metallische Leitung bewirken können. Die Sr-Sr-Abstände in Sr_3Ge_4 sind noch nicht gemessen, doch sind die EA-EA-Abstände in der isotypen Verbindung $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$ kürzer als in den EA-Metallen. „ Sr_3Ge_4 “ sollte ein „Metall“ sein.

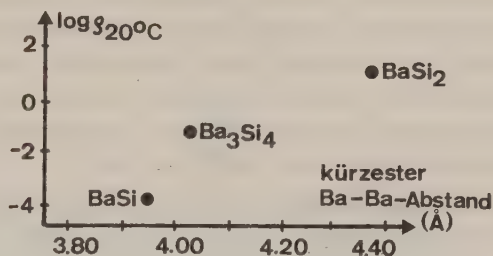
In Ba_3Si_4 und Ba_3Ge_4 besteht das Si- bzw. Ge-Teilgitter aus isolierten Tetraedern, (deren eine Kante allerdings aufklappt), sodaß über die Si- bzw. Ge-Atome im Fall nicht aufgefüllter Valenzschalen keine Elektronen durch das Gitter bewegt werden können. Die kürzesten Ba-Ba-Abstände im Ba_3Si_4 sind mit 4.02 Å kleiner als im Ba-Metall (4.347 Å), die durchschnittlichen Abstände mit 4.35 Å in ähnlicher Größe wie im Metall und nicht kleiner wie bei den 1:1- und den 1:2-Phasen mit metallischem Leitungscharakter. Die Bewegung der Elektronen über die Ba-Atome wird also

etwas erschwert. Der spezifische elektrische Widerstand bei Zimmertemperatur ist (gleiche Dotierung vorausgesetzt) im Ba_3Si_4 und Ba_3Ge_4 rund 100 mal kleiner als im BaSi_2 und BaGe_2 , deren Ba-Ba-Abstände alle größer als im Ba-Metall sind.

Insgesamt liefert diese Abstandsbetrachtung trotz verschiedener Bedenken einen recht guten Zusammenhang. Dieses geht aus dem Diagramm der Abb. 56 hervor, in dem die spezifischen elektrischen Widerstände der Ba-Verbindungen gegen die gemittelten Ba-Ba-Abstände aufgetragen sind.

Abb. 56:

Spezifischer Widerstand von BaSi , Ba_3Si_4 und BaSi_2 in Abhängigkeit des Ba-Ba-Abstandes



I. 5. Abstufung der Bandabstände in SrGe_2 , BaSi_2 , BaGe_2 , Ba_3Si_4 und Ba_3Ge_4

SrGe_2 , BaSi_2 , BaGe_2 :

Der Bandabstand bei den 1:2 EA-Siliciden und -Germaniden ändert sich in der Reihenfolge

$$\begin{aligned}\text{SrGe}_2 &: \Delta E_g = 0.9 \text{ eV} \\ \text{BaGe}_2 &: \Delta E_g = 1.0 \text{ eV} \\ \text{BaSi}_2 &: \Delta E_g = 1.3 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Die Farbabstufung mit sinkender Helligkeit ist die gleiche wie bei den Bandabständen. SrGe_2 hat die Farbe von etwas dunklerem Germanium ($\Delta E_g = 0.7 \text{ eV}$) und BaSi_2 die von Silicium ($\Delta E_g = 1.1 \text{ eV}$). BaGe_2 liegt mit seiner Färbung (etwas dunkler als SrGe_2 und etwas heller als BaSi_2) in der Mitte dieser Abstufung.

Die Reihenfolge der Bandabstände dieser isotypen Verbindungen folgt dem Gang der experimentell gemessenen Schmelzpunkte (Tab.42).

Tab. 42 Bandabstände, Schmelzpunkte und Elementarzellvolumen von SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2

	ΔE_g (eV)	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	Volumen der Elementarzelle ($\text{\AA}^3$)
SrGe_2	0.9	1025 ⁽¹⁷⁾ 1015 ⁽⁵³⁾	645
BaSi_2	1.3	1180 ⁽⁵²⁾	692
BaGe_2	1.0	1090 ⁽¹⁷⁾	720

Die Bandabstände folgen damit dem unregelmäßigen Gang der Schmelzpunkte. Da das Volumen der Elementarzelle bei diesen isotypen Verbindungen in der Reihenfolge SrGe_2 , BaSi_2 , BaGe_2 steigt, sollte SrGe_2 den höchsten und BaGe_2 den niedrigsten Schmelzpunkt haben, weil die Kohäsionsenergie von SrGe_2 bei kleinerem Zellvolumen größer und die von BaGe_2 bei größerem Zellvolumen kleiner sein sollte.

(Als Kohäsionsenergie wird die bei der Kondensation von 1 Mol gasförmiger Atome/Moleküle freiwerdende Energie bezeichnet⁽⁸⁸⁾. Sie ist indirekt proportional dem Zellvolumen und näherungsweise direkt proportional dem Schmelzpunkt.) Der Gang steigen-der Schmelzpunkte, die bisher bei den isotypen EASi - und EAGe -Verbindungen gemessen wurde, folgt näherungsweise dem Gang des sinkenden Elementarzellvolumens (Tab.43).

Tab. 43 Volumen der Elementarzellen und Schmelzpunkte der EASi , EAGe -Verbindungen

	Volumen der Elementarzelle ($\text{\AA}^3$)	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
CaSi	191	1250
CaGe	199	?
SrSi	220	1150
SrGe	229	1160
BaSi	248	900
BaGe	260	?

Da die Schmelzpunkte von BaSi_2 und BaGe_2 trotz größerem Elementarzellvolumens größer als der Schmelzpunkt von SrGe_2 sind,

müssen BaGe_2 und BaSi_2 noch zusätzlich (evtl.ionogene) Bindungsanteile im Vergleich zum SrGe_2 enthalten, da die $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Halbleiter im Vergleich zu den entsprechenden Elementen der 4. Hauptgruppe des PSE höhere Bandabstände und höhere Schmelzpunkte besitzen (Tab. 44)⁽⁸⁹⁾.

Tab. 44 Vergleich von Bandabständen und Schmelzpunkten

	ΔE_g (eV)	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
AlP	3.0	1500
Si	1.1	1412
GaAs	1.4	1238
Ge	0.7	958
InSb	0.2	523
α -Sn	<0.1	232

Die $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen sind wegen des zusätzlichen ionogenen Bindungsanteils gegenüber den entsprechenden Elementen Si, Ge und α -Sn fester gebunden. Eine festere Bindung benötigt mehr Energie zur Elektron-Lochpaarbildung (größerer Bandabstand) und mehr Energie zum Lösen der Bindungen im Kristallgitter (höherer Schmelzpunkt).

Da SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 orthorhombisch mit stark von 1 abweichendem Achsenverhältnis kristallisieren und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle besitzen, entsprechend $8 \cdot 2 + 8 \cdot 2 \cdot 4 = 80$ Elektronen, sind die elektronischen Verhältnisse nicht mehr so leicht überschaubar wie etwa bei den Elementen der 4. Hauptgruppe des PSE, den $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -, den $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ -, den $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ - oder den $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ -Verbindungen. Die 80 Valenzelektronen der halbleitenden EA-Disilicide bzw.-Digermanide befinden sich in 40 Bändern, die je zwei Elektronen(spinaufwärts, spinabwärts) enthalten. Bei direkten Übergängen ist der Abstand des 40. oberen Valenzbandes zum leeren Leitungsband an der kürzesten Stelle gleich dem gemessenen Bandabstand.

Ba₃Si₄, Ba₃Ge₄

Die gemessenen Bandabstände sind innerhalb der Fehlergrenze der Messung gleich: $\Delta E_g = 0.7 \text{ eV}$, obwohl im Vergleich zum BaSi₂ und BaGe₂ Ba₃Si₄ einen etwas höheren Bandabstand als Ba₃Ge₄ besitzen sollte. Halbleitende Verbindungen, die wie Ba₃Si₄ äußerst spröde sind und bei Wasserzusatz brennen, stellen jedoch nicht gerade geringe Anforderungen an die Experimente. Der Schmelzpunkt von Ba₃Si₄ kann dem Phasendiagramm Ba - Si entnommen werden. Er ist mit $\sim 950^\circ\text{C}$ bedeutend niedriger als der von BaSi₂ mit 1180°C . Da das Phasendiagramm Ba - Ge nicht bekannt ist, kann nicht mit dem Schmelzpunkt von Ba₃Ge₄ verglichen werden.

Ba₃Si₄ zeigt bei extremem Feuchtigkeitsausschluß eine dunklere rot-violette Färbung, Ba₃Ge₄ eine etwas hellere Tönung (während "Sr₃Ge₄" silberweiß ist).

Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄ kristallisieren tetragonal mit stark von 1 abweichenden Achsenverhältnissen. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten entsprechend $4 \cdot 3 \cdot 2 + 4 \cdot 4 \cdot 4 = 88$ Elektronen. Bei direkten Übergängen ist der kürzeste Abstand des obersten 44. Bandes zum leeren Leitungsband gleich dem gemessenen Bandabstand.

D. I. 6 Halbleitende Eigenschaften von SrGe₂, BaSi₂ und BaGe₂ nach dem Modell des Na₂Tl

D.A. Hansen und J.F. Smith⁽⁵⁸⁾ haben für die unter Ausbildung isolierter Thallium-Tetraeder kristallisierende Phase Na₂Tl halbleitende Eigenschaften wegen gefüllter Valenzbänder vorhergesagt.

Die Kristallstruktur von Na₂Tl zeigt große Ähnlichkeiten zu den Strukturen der 1:1-Alkaliverbindungen mit den Elementen der 4. Hauptgruppe des PSE und den 1:2-EA-Siliciden und -Germaniden SrGe₂, BaSi₂ und BaGe₂.

Na₂Tl kristallisiert orthorhombisch mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle mit von 1 ziemlich abweichenden Achsenverhält-

nissen. Die Thallium-Atome bilden isolierte Tetraeder mit der durchschnittlichen Kantenlänge von $3.22 \text{ \AA}$. Da diese Kantenlänge von $3.179 \text{ \AA}$ bis $3.296 \text{ \AA}$ (innerhalb $\sim 2\%$) schwankt, sind diese Tetraeder nur schwach verzerrt. Die Na-Na-Abstände variieren zwischen $3.33 \text{ \AA}$ und $4.23 \text{ \AA}$ und sind bei einem durchschnittlichen Wert von $3.65 \text{ \AA}$ etwas kürzer als im Na-Metall ($3.716 \text{ \AA}$ bei KZ 12). Die Volumenkontraktion von Na_2Tl gegenüber der Summe der Atomvolumina der Komponenten beträgt 16.6% und ist nach Ansicht der Autoren größer als für eine Phase mit typischer metallischer Bindung.

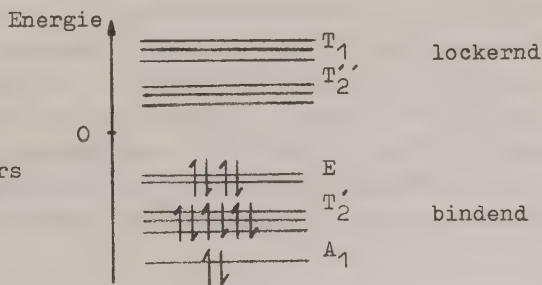
Bei der Berechnung der Zahl und der Reihenfolge der bindenden Wellenfunktionen machen Hansen und Smith drei Vereinfachungen:

- 1) Die Verzerrung der Thallium-Tetraeder wird vernachlässigt, sodaß die Symmetrieeoperationen der Gruppe T_d angewandt werden können.
- 2) An der Bindung beteiligen sich nur die 6p-Elektronen des Thalliums (Grundzustand $6s^2p^1$).
(Allerdings beträgt die Promotionsenergie zur Hybridisierung $6s^2p^1 \rightarrow 6s^1p^2$ nur 5.6 eV , sodaß eine Beteiligung der 6s-Elektronen an der Bindung nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Jedoch rechtfertigen Symmetriebedingungen die Vereinfachung.)
- 3) Die Na-Liganden beteiligen sich nicht an der Bindung.

Die berechneten bindenden Wellenfunktionen haben die Symmetrie A_1 (einfache Entartung), T_2 (dreifache Entartung) und E (zweifache Entartung), wobei mit Berücksichtigung des Elektronenspins $(1 + 3 + 2) \cdot 2 = 12$ Elektronen pro Thallium-Tetraeder benötigt werden (Abb.57).

Abb.57

Energieniveaudiagramm
eines Thallium-Tetraeders
in Na_2Tl



Zwölf Elektronen pro Tl_4 -Tetraeder bedeuten pro Tl-Atom 3 Bindungselektronen. Da jedes Tl-Atom aber zur Bindung (nach Voraussetzung) nur ein p-Elektron mitbringt, müssen die Na-Atome ihre Valenzelektronen völlig an die Tl-Atome abgeben, die somit formal zweifach negativ geladen sind.

Dieses Modell ist sicherlich stark vereinfacht, weil Nichtbeteiligung der Na-Liganden an der Bindung, sowie ideale Symmetrie der Tetraeder angenommen wird. Doch läßt dieses Modell qualitativ folgende Aussage zu: Die Valenzbänder sind im Na_2Tl gefüllt. Daher ist diese Verbindung ein schlechter Leiter (=Halbleiter) und außerdem diamagnetisch.

Die Autoren sagen für die ebenfalls unter Ausbildung isolierter Tetraeder kristallisierenden Phasen

1:1 - Alkaliverbindungen mit Si, Ge, Sn und Pb,

$BaSi_2$ (Die isotypen Verbindungen $SrGe_2$ u. $BaGe_2$ waren 1966 noch nicht bekannt),

weißer Phosphor,

metastabiles Arsen und Antimon

analoge Bindungsverhältnisse voraus, weil die Zahl der p-Elektronen (bzw. plus Zahl der Valenzelektronen der Alkali- bzw. Erdalkali-Atome) pro Tetraederatom drei beträgt. Dieses bedeutet aber praktisch wieder die (8 - N)-Regel. Auf die Disilicide und Digermanide übertragen, müßte man einschränken, daß gefüllte Valenzschalen der Si- bzw. Ge-Atome und durch relativ große Abstände getrennte EA-Atome die halbleitenden Eigenschaften von $SrGe_2$, $BaSi_2$ und $BaGe_2$ bewirken.

H.Bürger und R.Eujen⁽⁹⁰⁾ haben gezeigt, daß die strukturelle Verwandtschaft der isolierten Tetraeder in den Alkali-Siliciden und -Germaniden zu den isolierten Tetraedern im weißen Phosphor und metastabilen Arsen sich auch in den Schwingungsspektren offenbart. Die Kraftkonstanten zeigen, daß in den Tetraedern dieser Silicide und Germanide außergewöhnlich schwache Bindungen vorliegen. Die Kraftkonstanten sind etwa um die Hälfte schwächer als im entsprechenden weißen Phosphor oder metastabilen Arsen.

Damit stimmt auch überein, daß es bisher im Gegensatz zum Phosphor noch nicht gelungen ist, die Si_4 - bzw. Ge_4 -Einheiten bei chemischen Reaktionen der Silicide und Germanide als Struktureinheiten zu erhalten. Im Widerspruch steht dazu andererseits der relativ hohe Schmelzpunkt dieser Silicide und Germanide. Man wird hier überprüfen müssen, ob bei hohen Temperaturen nicht ein anderes Bauprinzip realisiert ist.

Man könnte an dieser Stelle auch die theoretischen Berechnungen für das P_4 -Molekül zum Vergleich mit heranziehen⁽⁹¹⁾. Dabei würde aber der Einfluß der stark elektropositiven Alkali- bzw. EA-Atome vernachlässigt werden, sodaß ein zu weitgehender Vergleich nicht sinnvoll erscheint.

Die Aussagen des Na_2Tl -Modells sind in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Da die theoretische Beschreibung dieser Verbindungen noch nicht fortgeschritten ist, bleibt es jedoch ungeklärt, in welchem Maße die Brückenliganden (Sr-,Ba-Atome) an der Bindung im SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 beteiligt werden müssen.

Eine ähnliche Molekül-Orbital-Rechnung bei den im CaB_6 -Strukturtyp kristallisierenden EAB_6 - ($\text{EA}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und SEB_6 -Verbindungen ($\text{SE}=\text{La}$ bis Lu) führt ebenfalls zur qualitativ richtigen Vorhersage des elektrischen Leitungsverhaltens, wonach die zweiwertigen Metallhexaboride halbleitend und die dreiwertigen metallisch sind. Das Kristallgitter der Hexaboride besteht aus einer CsCl -Struktur, deren „Cs-Positionen“ die EA- bzw. SE-Atome und deren „Cl-Positionen“ die B_6 -Oktaeder besetzen. Die B_6 -Oktaeder sind untereinander an weitere gebunden. Der B-B-Abstand innerhalb der Oktaeder und der Verbindung zwischen ihnen wurde in früheren Untersuchungen als gleich angenommen, während neuere Messungen zeigen, daß die interoktaedrischen B-B-Bindungen etwas kürzer als die intraoktaedrischen sind. Röntgenographisch können allerdings die Positionen leichter Atome wie Bor neben schwereren (EA- bzw. SE-Atome) nur schwer genau festgelegt werden. Die in den verschiedenen Verbindungen bestimmten interoktaedrischen B-B-Abstände von 1.75 - 1.78 Å entsprechen dem kovalenten Radius von Bor (1.76 Å). Die Metall-Metall-Abstände sind (außer in SrB_6 und BaB_6) größer als in den reinen Metallen.

Bei der Berechnung der Zahl und der Reihenfolge der bindenden und lockernden Wellenfunktionen wird wie im Na_2Tl und BaSi_2 die Metall-Bor- (bzw.-Thallium-, -Silicium-) Bindung vernachlässigt. Die Rechnung⁽⁹²⁾ zeigt, daß pro B_6 -Oktaeder die bindenden Wellenfunktionen mit 20 Valenzelektronen gerade besetzt sind. Da sechs Bor-Atome $6 \cdot 3 = 18$ Valenzelektronen mitbringen, wird die vollständige Valenzelektronenübertragung der Metall-Atome gefordert. Bei den Hexaboriden der zweiwertigen Metalle Ca, Sr, Ba, Eu und Yb sind mit 20 Valenzelektronen die Bänder gerade gefüllt, während bei der Auffüllung der Bänder in den Hexaboriden der dreiwertigen Metalle mit 21 Valenzelektronen ein überschüssiges Elektron verbleibt. Daher sind in Übereinstimmung mit dem Experiment die Hexaboride der zweiwertigen Metalle halbleitend und die der dreiwertigen metallisch:

ΔE_g (eV) ⁽⁹³⁾	ΔE_g (eV) ⁽⁹⁴⁾
CaB ₆ 0.40	EuB ₆ 0.30
SrB ₆ 0.38	YbB ₆ 0.14
BaB ₆ 0.12	

während z.B. LaB_6 wegen seiner hohen Emissivität und guten Leitfähigkeit zur Herstellung von Filamenten für Elektronenkanonen dient.

Es zeigt sich, daß einfache Molekül-Orbital-Rechnungen innerhalb bestimmter Gruppen bisher qualitativ richtige Ergebnisse des Leitungsverhaltens liefern können. An Festkörpern sind diese Rechnungen bisher noch auf solche mit beschränkt, die hochsymmetrische Gitter mit einer kleinen Anzahl von Atomen besitzen. Bei Gittern mit sich wiederholender, nicht genügend getrennter Baueinheit z.B. eindimensional unendlichen gewellten Ketten (EASi , EAGe) oder zwei- bzw. dreidimensional Verbänden (YbSi_2 , YbGe_2 , CaSi_2 , CaGe_2 , EuSi_2 , EuGe_2 , SrSi_2 , Sr_3Ge_4) steigt der Aufwand so stark, daß solche Rechnungen bisher nicht durchgeführt wurden.

C. II. 1. Bindungslängen und magnetische Eigenschaften

Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten der EA-Silicide und -Germanide lassen sich wie die elektrischen Leitfähigkeiten qualitativ auf Grund der Änderung der EA-EA-Abstände verstehen. In diesen Verbindungen ist der Paramagnetismusbeitrag von freien Elektronen umso größer, je kürzer die EA-EA-Abstände im Vergleich zu den EA-Metallen sind. Steigen diese Abstände, nimmt der Paramagnetismus ab und der Diamagnetismus zu.

Im einzelnen läßt sich zeigen:

EASi, EAGe weisen erheblich kürzere EA-EA-Abstände auf als die entsprechenden Metalle (Tab.39). Sie sind schwach paramagnetisch (Tab.33).

SrSi₂ hat kurze Sr-Sr-Abstände (Tab.40) und ist schwach diamagnetisch (Tab.34).

CaSi₂ und CaGe₂ besitzen geringfügig kürzere Ca-Ca-Abstände als das Metall (Tab.40). Beide Verbindungen sind diamagnetisch (Tab.34).

Ba₃Si₄ hat ähnliche (durchschnittliche) Ba-Ba-Abstände wie das Metall. Ba₃Si₄ und Ba₃Ge₄ sind diamagnetisch (Tab.34).

SrGe₂, BaSi₂ und BaGe₂ weisen im Vergleich zu den Metallen gleiche oder geringfügig größere EA-EA-Abstände auf (Tab.40). Diese drei Verbindungen sind stark diamagnetisch (Tab.34).

C. II. 2. Diamagnetische Eigenschaften von SrGe₂, BaSi₂ und BaGe₂ nach dem Modell des Na₂Tl

J.D. Greiner, D.A. Hansen und J.F. Smith⁽⁹⁵⁾ haben am Beispiel des Na₂Tl versucht, den Diamagnetismus aus dem Beitrag der Ionenrümpfe und dem Beitrag der Elektronen im Tl₄-Tetraeder nach

$$\chi_{\text{Na}_2\text{Tl}} = 2\chi_{\text{Na}^+} + \chi_{\text{Tl}^+} - \frac{N_L}{4} (n \cdot e^2 \cdot \bar{A} / (4\pi \cdot m \cdot c^2))$$

zu berechnen. (N_L : Loschmidt-Konstante, $\bar{A}$: Fläche, n : Elektronenzahl). Dabei entspricht der dritte Term dem Beitrag der Elektronen, die um die Tetraeder kreisen.

Für die Rechnung ist in diesem Zusammenhang die Projektionsfläche A des Tetraeders problematisch. Greiner, Hansen und Smith haben für $\bar{A} = 0.40 a^2$ gewählt, worin a die Tetraeder-Kantenlänge von $3.22 \text{ \AA}$ (= Tl-Tl-Abstand) bedeutet. Wahrscheinlich ist dieser Wert zu niedrig gewählt.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine entsprechende Rechnung für die Verbindungen SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 durchzuführen. Dabei ergeben sich neben der Problematik, die Projektionsfläche der Tetraeder genau festzulegen, noch Schwierigkeiten mit Ionenssuszeptibilitäten für Si^{2+} und Ge^{2+} : Diese Werte sind nicht tabelliert. Sie wurden durch Vergleich mit den Werten für $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$, $\text{P}^{3+}/\text{P}^{5+}$, $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ und $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ extrapoliert (Tab.45). Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch von den hier zum Vergleich herangezogenen Werten ein Teil nur geschätzt ist.

Tab. 45 Ionenssuszeptibilitäten

$-\chi_M \cdot 10^6 \text{ e.m.u./Mol}^{(71)}$			
Si^{2+}		P^{3+}	4 *
Si^{4+}	2	P^{5+}	1
Ge^{2+}		As^{3+}	9 *
Ge^{4+}	7 *	As^{5+}	6 *
Sn^{2+}	20	Sb^{3+}	17
Sn^{4+}	16 *	Sb^{5+}	14 *
Pb^{2+}	28	Bi^{3+}	25
Pb^{4+}	26 *	Bi^{5+}	23 *

* von Klemm geschätzt

Als wahrscheinlich erscheinen daher die Werte

von $\chi_{\text{Si}^{2+}} = - 5 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}$
 und $\chi_{\text{Ge}^{2+}} = - 10 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u./Mol}.$

Die berechneten diamagnetischen Suszeptibilitäten sind mit den gemessenen in Tab. 46 für Na_2Tl , weißen Phosphor, SrGe_2 , BaSi_2 und BaGe_2 zusammengestellt. Dabei liegen die berechneten Werte erheblich niedriger als die gemessenen.

Tab. 46 Vergleich der berechneten und gemessenen Suszeptibilitäten

	Valenzelektronen im Tetraeder pro Formeleinheit	Tetraeder-Kantenlänge (Å)	$10^6 \chi_{\text{Tetr.}}$ <u>e.m.u.</u> Mol	$10^6 \chi_{\text{Ion}}$ <u>e.m.u.</u> Mol	$10^6 \chi_{\text{ges. ber.}}$ <u>e.m.u.</u> Mol	$10^6 \chi_{\text{exp.}}$ <u>e.m.u.</u> Mol
Na ₂ Tl	3	3.22	- 3	$2\chi_{\text{Na}^+} : -10$ $\chi_{\text{Tl}^+} : -31$ $\Sigma : -41$	- 44	- 55 (85)
P weiß	3	2.21 ⁽⁹⁶⁾	- 2	$\chi_{\text{P}^{3+}} : - 4$	- 6	- 20 (97)
SrGe ₂	6	2.52	- 5	$\chi_{\text{Sr}^{2+}} : -15$ $2\chi_{\text{Ge}^{2+}} : -20$ $\Sigma : -35$	- 40	- 65
BaSi ₂	6	2.41	- 5	$\chi_{\text{Ba}^{2+}} : -24$ $2\chi_{\text{Si}^{2+}} : -10$ $\Sigma : -34$	- 39	- 64
BaGe ₂	6	(2.52)	- 5	$\chi_{\text{Ba}^{2+}} : -24$ $2\chi_{\text{Ge}^{2+}} : -20$ $\Sigma : -44$	- 49	- 74

Faßt man die bisherigen Überlegungen zusammen, dann lassen sich aus den Untersuchungen keine grundlegend neuen Erkenntnisse über den Bindungscharakter in Zintl-Phasen gewinnen. Auch mit den sorgfältigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Suszeptibilität und des optischen Reflexionsvermögens müssen die einzelnen Verbindungstypen gesondert abgehandelt werden. Dieses bedeutet auch, daß man weder eindeutig für das extreme Ionenkonzept nach Zintl mit Silicium und Germanium als anionischem Teil noch für eine Formulierung nach Wiech und Zöpf mit positiver Ladung auf den Element (IV)-Atomen entscheiden kann.

Auch die im folgenden Abschnitt abgehandelte Betrachtung der Bildungsenthalpien und der mit der Verbindungsbildung verbundenen Volumeneffekte läßt keine Entscheidung zu, noch erleichtert sie eine Voraussage.

. III. Bildungsenthalpie und Volumenkontraktion

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung ΔH_B (kcal/g-Atom) kann zur Charakterisierung des Bindungscharakters der Verbindung benutzt werden⁽⁹⁸⁾. Die Bildungsenthalpie einer intermetallischen Phase ist umso größer, je unterschiedlicher die elektronischen Bindungsverhältnisse gegenüber den Ausgangselementen sind. Die Elektronenübertragung von einem Partner auf den anderen ist mit einer großen Energieänderung verbunden. Deshalb haben intermetallische Verbindungen mit ionogenem Bindungscharakter große Bildungsenthalpien. Eine Elektronenpaarbindung zwischen den Partnern ändert die Bindungsverhältnisse gegenüber den Ausgangselementen nicht so drastisch wie die völlige Elektronenübertragung. Daher haben intermetallische Verbindungen mit kovalentem Bindungscharakter keine sehr großen Bildungsenthalpien. In Phasen mit metallischer Bindung wird die Bildungsenthalpie im wesentlichen der Änderung der Koordinationszahlen zugeschrieben. Daher haben Phasen mit metallischem Bindungscharakter die kleinsten Bildungsenthalpien. Nach P.M. Robinson und M.B. Bever⁽⁹⁸⁾ kann man deshalb je nach Art des Bindungscharakters einer intermetallischen Phase grob schematisch drei Bereiche der Bildungsenthalpie unterscheiden (Tab.47).

Tab. 47 Bindungscharakter und Bildungsenthalpie

Bindungscharakter	Bildungsenthalpie kcal/g-Atom
überwiegend:	
ionogen	- 40 bis - 10
kovalent	- 8 bis - 3
metallisch	- 8 bis - 0

Obwohl die EA-Silicide und -Germanide eine flüchtige Komponente besitzen und die Bildungsenthalpien daher über Dampfdruckmessungen in Knudsen-Zellen gemessen werden können, sind bisher wenig Daten bekannt geworden (Tab. 48).

Tab. 48 Bildungsenthalpien der Ca-Silicide

	ΔH_B (kcal/g-Atom)
Ca_2Si	- 16.7 (99)
CaSi	- 18.0 (99)
CaSi_2	- 12.0 (99)

Es zeigt sich, daß diese Werte am Ende des ionogenen Bereichs (von -40 bis -10 kcal/g-Atom) liegen, an den sich der kovalente Bereich anschließt.

Die Vertreter des NaTl-Strukturtyps LiAl, LiCd und NaTl als typische Zintl-Phasen besitzen dagegen Bildungsenthalpien, die eindeutig in den kovalent-metallischen Bereich fallen (Tab.49).

Tab. 49 Bildungsenthalpien für Phasen, die im NaTl-Typ kristallisieren

	ΔH_B (kcal/g-Atom)
LiAl	- 6.0 (100)
LiCd	- 5.1 (100)
NaTl	- 4.5 (100)

Ebenso muß der Bindungscharakter der unter Ausbildung isolierter Pb_4 -Tetraeder kristallisierenden Phase NaPb bei einer Bildungsenthalpie von - 5.5⁽¹⁰⁰⁾ kcal/g-Atom kovalent-metallisch sein.

O. Kubaschewski und E. LL. Evans haben⁽¹⁰⁰⁾ die Bildungsenthalpien intermetallischer Phasen gegen ihre Volumenkontraktion graphisch aufgetragen und finden eine eindeutige Abhängigkeit.

Die Volumenkontraktion ΔV einer Verbindung AB wird gemessen als⁽¹⁰⁰⁾

$$\Delta V_{AB} = \frac{V_A + V_B - V_{AB}}{V_A + V_B} \cdot 100$$

V_{AB} : Zellvolumen der Verbindung AB

V_i : Atomvolumen des Elements i .

In der vorliegenden Arbeit wurde die Volumenkontraktion für die untersuchten Silicide und Germanide (sowie Ca_2Si und Ca_2Ge) zusammengestellt (Tab. 50). Die verwendeten Atomvolumina der Elemente Si und Ge sind problematisch. Es wurden hier Werte verwendet, die den metallischen Gittern mit der Struktur des weißen Zinn entsprechen. Es wurde für das Atomvolumen benutzt ⁽¹⁰¹⁾ in ($\text{\AA}^3$) : Ca 43.6, Sr 56.3, Ba 63.0, Eu 48.1, Yb 41.3, Si 15.5, Ge 18.0.

Tab. 50 Volumenkontraktion bei der Verbindungsbildung der Silicide und Germanide

Verbindung	Kristallgitter	Achsen ($\text{\AA}$)			Z	V_{AB} ($\text{\AA}^3$)	V_A+V_B ($\text{\AA}^3$)	V %
Ca_2Si	ORTHOR	a = 9.00	b = 7.67	c = 4.80	4	332	412	19
Ca_2Ge	ORTHOR	a = 9.07	b = 7.73	c = 4.83	4	339	427	20
CaSi	ORTHOR	a = 4.56	b = 10.72	c = 3.89	4	191	237	19
CaGe	ORTHOR	a = 4.58	b = 10.84	c = 3.99	4	199	247	19
SrSi	ORTHOR	a = 4.81	b = 11.32	c = 4.03	4	220	287	23
SrGe	ORTHOR	a = 4.82	b = 11.38	c = 4.17	4	229	297	23
BaSi	ORTHOR	a = 5.03	b = 11.92	c = 4.13	4	248	314	21
BaGe	ORTHOR	a = 5.05	b = 11.98	c = 4.29	4	260	324	20
CaSi_2	HEXAGO	a = 3.86		c = 30.5	6	395	448	12
CaGe_2	HEXAGO	a = 3.95		c = 30.7	6	415	478	13
SrSi_2	CUBIC	a = 6.53			4	279	349	20
SrGe_2	ORTHOR	a = 8.73	b = 6.57	c = 11.24	8	645	738	13
BaSi_2	ORTHOR	a = 8.91	b = 6.71	c = 11.51	8	692	752	8
BaGe_2	ORTHOR	a = 9.06	b = 6.81	c = 11.66	8	720	1004	9
EuSi_2	TETRAG	a = 4.29		c = 13.65	4	250	317	21
EuGe_2	HEXAGO	a = 4.09		c = 5.00	1	72.1	84.1	14
YbSi_2	HEXAGO	a = 3.78		c = 4.10	1	50.7	72.3	30
Yb_3Ge_5	HEXAGO	a = 6.80		c = 4.17	1	167	214	22
Ba_3Si_4	TETRAG	a = 8.51		c = 11.81	4	856	1004	15
Ba_3Ge_4	TETRAG	a = 8.60		c = 11.86	4	876	1044	16

Ordnet man diese Verbindungen nach steigender oder fallender Volumenkontraktion, so häufen sich die halbleitenden Verbindungen im Bereich geringer Volumenkontraktionen. Ca_2Si und Ca_2Ge fallen dabei jedoch deutlich heraus (Tab. 51)

Tab. 51 Packungsdichte der Silicide und Germanide

Strukturtyp	Packungsdichte
YbSi_2	
CaSi	
Yb_3Ge_5	
EuSi_2	
SrSi_2	
Ca_2Si	
Ba_3Si_4	
EuGe_2	
CaSi_2	
BaSi_2	

F. Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- (1) W. Klemm und E. Busmann, Z. anorg. allgem. Chemie 319, 297 (1963)
- (2) H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller, Angew.Chemie 85, 742 (1973)
- (3) G. Wiech und E. Zöpf in Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, D.J. Fabian, L.M. Watson ed., Academic Press, New York, 1973, S. 173
- (4) G. Wiech und E. Zöpf, J.Phys. Colloque C 4, 201 (1971)
- (5) J. Evers, E. Kaldis, J. Muheim und A. Weiß, J. Less-Common Metals 30, 83 (1973)
- (6) J. Evers, E. Kaldis, J. Muheim und A. Weiß, J. Less-Common Metals 31, 169 (1973)
- (7) E. Hellner, Z. anorg. Chemie 261, 226 (1950)
- (8) P. Eckerlin, H.J. Meyer und E. Wölfel, Z. anorg.Chemie 281, 322 (1955)
- (9) G. Rocktäschel und A. Weiß, Z.anorg. Chemie 316, 261 (1962)
- (10) W. Rieger und E. Parthé, Acta Cryst. 22, 919 (1967)
- (11) A. Betz, H. Schäfer und A. Weiß, Z. Naturforschg. 22b, 103 (1967)
- (12) J. Böhm und O. Hassel, Z. anorg.allgem. Chemie 160, 152 (1927)
- (13) K.H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforschg. 23b, 1544 (1968)
- (14) H.J. Wallbaum, Naturwissenschaften 32, 76 (1944)
- (15) K.H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Angew. Chemie 77, 258 (1965)
- (16) G.E. Pringle, Acta Cryst. B 28, 2326 (1972)
- (17) A. Betz, H. Schäfer und A. Weiß, Z. Naturforschg. 23b, 878 (1968)
- (18) H. Schäfer, K.H. Janzon und A. Weiß, Angew. Chemie 75, 451 (1963)
- (19) B. Eisenmann, K.H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, Z.Naturforschg. 24b, 457 (1969)
- (20) B. Eisenmann, H. Schäfer und K.H. Turban, unveröffentlicht

- (21) B.Eisenmann,C.Riekel,H.Schäfer und A.Weiß,
Z.anorgan.Chemie 372, 325 (1970)
- (22) E.I.Gladyshevskii,Dopovidi 2,AN Ukr.SSR 209 (1964)
- (23) J.A.Perri,I.Binder und B.Post,J.Phys.Chem.63,616 (1959)
- (24) I.P.Mayer,E.Banks und B.Post,J.Phys.Chem. 66,693 (1962)
- (25) E.I.Gladyshevskii und V.V.Barnashova,Izv.Akad.Nauk.
SSR Neorgan.Materialy 1, 1508 (1965)
- (26) G.S.Smith,G.Johnson und A.G.Tharp,Acta Cryst.18,1085 (1965)
- (27) I.P.Mayer und Y.Fromerman,J.Less-Common Met.15,355(1968)
- (28) F.H.Spedding,B.J.Beaudry,J.J.Croat und P.G.Palmer in
Proc.Int.Americ.Conf.Mater.Techn. ,San Antonio,Texas,
May 20,1968,S.151-171
- (29) G.Busch,E.Kaldis,J.Muheim und R.Bischof,J.Less-Common Met.
24,453 (1971)
- (30) A.J.Ahearn, 'Mass Spectrometric Analysis of Solids ,
Elsevier,Amsterdam,1966
- (31) J.Muheim,Interne MS-Berichte des Lab.f.Festkörperphysik,
ETH Zürich,Hönggerberg
- (32) A.S.Martin,Vacuum VII&VIII,38,1957-58,publ.1959
- (33) A.W.Searcy und L.N.Finnie in High Strength Materials ,
V.F.Zackay ed.,Wiley,New York,1965,S.104
- (34) W.D.Treadwell und J.Sticher,Helv.Chim.Acta 36,1820
(1953)
- (35) D.T.Peterson und V.G.Fattore, J.Phys.Chem. 65, 2062,
(1961)
- (36) Ullmanns Encyclopädie der techn.Chemie,Urban & Schwarzen-
berg,München,1957,8.Band,S.725
- (37) D.T.Peterson und R.P.Colburn, J.Phys.Chem.70, 468
(1966)
- (38) D.T.Peterson und M.Indig, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5645
(1960)
- (39) L.Brewer und G.M.Rosenblatt, Trans.Met.Soc.AIME 224,
1268(1962)

- (40) J.Drowart, G.Exsteen und G.Verhaegen, Trans. Farad. Soc. 60, 1924 (1964)
- (41) M.G.Inghram und J.Drowart, Proc.Int.Symp.High Temp. Techn., Mc Graw Hill, New York, 1960, S.219
- (42) M.G.Inghram, W.A.Chupka und R.F.Porter, J.Chem.Phys. 23, 2159 (1955)
- (43) J.L.Margrave, Characterization of High Temperature Vapors, Wiley, New York, 1967, S.497
- (44) A.Brown und J.H.Westbrook, Intermetallic Compounds, J.H.Westbrook ed., Wiley, New York, 1967, S.330
- (45) R.P.Elliott, Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement, Mc Graw Hill, New York, 1965
- (46) E.Kaldis, J.Cryst.Growth 2, 281 (1971)
- (47) D.T.Peterson in (28) S.45
- (48) D.T.Peterson und C.C.Hammerberg, J.Less-Common Metals 24, 453 (1971)
- (49) F.H.Spedding und B.J.Beaudry, J.Less-Common Metals 25, 61 (1971)
- (50) J.R.Wynnyckij und L.M.Pidgeon, High Temperature Science 4, 192 (1972)
- (51) E.G.Rochow in Comprehensive Inorganic Chemistry, J.C. Bailar et al. ed., Pergamon Press, Oxford, 1972 vol.I, S.1342
- (52) Max Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill New York, 1958
1st Supplement, R.P.Elliott, 1965
2nd Supplement, F.A.Shunk, 1969
- (53) R.L.Sharkey, J.Less-Common Metals 20, 113 (1970)
- (54) J.R.Wynnyckij, High Temperature Science 4, 205 (1972)
- (55) H.F.Sterling und R.W.Warren, Nature 192, 745 (1962)
- (56) H.F.Sterling und R.W.Warren, Metallurgia 67, 2 (1963)
- (57) C.Gerthsen, Physik, Springer-Verlag, Berlin, 1966, S.258
- (58) D.A.Hansen und J.F.Smith, Acta Cryst. 22, 836 (1967)
- (59) G.Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Enke-Verlag, Stuttgart, 1960, S.30

- (60) M.Zimmermann, Photometrische Metall- u.Wasserananalysen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1968
- (61) C.A.Coulson, Valence ,Oxford University Press, Oxford, 1961, S.328
- (62) G.Busch und U.Winkler, Ergebn.d.exakten Naturwissenschaften XXIX, 146 (1956)
- (63) L.B.Valdes, Proc.IRE 42, 420 (1954)
- (64) A.Uhlir, Bell System Techn.Journ. 34 , 105 (1955)
- (65) O.Madelung und H.Weiß, Z.Naturforschg. 9 a, 527 (1954)
- (66) H.Teichmann, Halbleiter , Hochschultaschenbuch Bd.21, Bibliographisches Institut Mannheim, 1962, S.72
- (67) C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik ,R.Oldenbourg-Verlag, München, 1969, S.360
- (68) O.Madelung, Grundlagen der Halbleiterphysik ,Heidelberger Taschenbücher, Springer-Verlag, Berlin, 1970, S.176
- (69) K.Honda, Ann.Phys. 32, 1027 (1910)
- (70) G.Busch und R.Kern, Helv.Phys.Acta 32, 24 (1959)
- (71) A.Weiß und H.Witte, Magnetochemie ,Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- (72) H.Ehrenreich und H.R. Philipp, Phys.Rev. 128, 1622 (1962)
- (73) C.Raisin und J.Robin, Sol.State Commun. 14, 723 (1974)
- (74) H.R.Philipp und E.A.Taft, Phys.Rev. 120, 37 (1960)
- (75) H.R.Philipp und E.A.Taft, Phys.Rev. 113, 1002 (1959)
- (76) W.J.Scouler, Phys.Rev. 178, 1353 (1968)
- (77) H.Welker, Z.Naturforschg. 8 a, 248 (1953)
- (78) F.Hulliger und E.Mooser, J.Phys, Chem. Sol. 24, 283 (1963)
- (79) F.Hulliger und E.Mooser in Progress in Solid State Chemistry ,H.Reiss ed., Pergamon ,Oxford, 1965, S.330
- (80) J.Evers, H.Schäfer, G.Schön und A.Weiß, Z.Naturforschg. 25 b, 423 (1970)
- (81) V.S.Neshpor und G.V. Samsonov, Sov. Phys.-Sol.State 2, 1966 (1961)
- (82) G.V.Samsonov, Tugoplavkie soedineniya Metallurgizdat, Moskva, 1963
- (83) W.B.Pearson, Acta Cryst.17, 1 (1964)
- (84) W.B.Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys ,Wiley, New York, 1972, S.201

- (85) E.Mooser und W.B.Pearson, Progress in Semiconductors , Vol.5,Gibson,Kröger and Burgess,ed.,Wiley,New York 1960, S.103
- (86) W.B.Pearson in (84) S.202
- (87) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung ,Verlag Chemie, Weinheim,1964,S.245
- (88) R.E.Rundle in Intermetallic Compounds ,J.H.Westbrook ed., Wiley,New York,1967,S.23
- (89) N.B.Hannay, Semiconductors ,Reinhold,New York,1959,S.390
- (90) H.Bürger und R.Eujen,Z.anorg.Chemie 394, 19 (1972)
- (91) C.R.Brundle,N.A.Kübler,M.B.Robin und H.Basch,Inorganic Chemistry 11,20 (1972)
- (92) H.C.Longuett-Higgins und M.de v.Roberts,Proc.Roy.Soc. A224,336 (1955)
- (93) R.W.Johnson und A.H.Daane,J.Chem.Phys.38,425 (1963)
- (94) J.B.Goodenough,J.P.Mercurio,J.Etourneau,R.Naslain und P.Hagenmuller,C.R.Acad.Sci. 277C, 1239 (1973)
- (95) J.D.Greiner,D.A.Hansen und J.F.Smith,J.Less-Common Metals 19, 23 (1968)
- (96) H.Krebs, Grundzüge der anorgan.Kristallchemie ,Enke-Verlag, Stuttgart,1968,S.136
- (97) W.Klemm und H.Niermann,Angew.Chemie 75,508 (1963)
- (98) P.M.Robinson und M.B.Bever in (88) S.38
- (99) O.Kubaschewski und H.Villar,Z.Elektrochemie 53, 32 (1949)
- (100) O.Kubaschewski und E.LL.Evans, Metallurgical Thermochemistry , Pergamon Press,Oxford,1967
- (101) W.B.Pearson in (84) S.145

L e b e n s l a u f

Am 18. August 1941 wurde ich, J ü r g e n E v e r s , als Sohn des Geschäftsführers Arnold Evers und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Burghardt, in Dortmund geboren. Im März 1973 heiratete ich meine Frau Gisela, geb. Vogt.

Von Ostern 1948 bis Ostern 1952 besuchte ich die Gutenberg-Volksschule in Dortmund-Dorstfeld, daran anschließend die Realschule für Jungen, Dortmund, die ich Ostern 1958 mit dem Zeugnis der Mittleren Reife verließ.

Von April 1958 bis März 1961 absolvierte ich eine Chemielaboranten-Lehre bei der Dortmund-Hörder Hüttenunion A.G., jetzt Hoesch A.G., bei der ich bis Juli 1964 als Chemielaborant tätig war.

Von Januar 1962 bis Februar 1966 besuchte ich das Abendgymnasium der Stadt Dortmund und legte dort die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1966 an studierte ich an der Freien Universität Berlin Chemie und bestand dort im Wintersemester 1967/68 die Diplom-Vorprüfung. Zum Sommersemester 1968 wechselte ich an die Universität München über und legte dort im Wintersemester 1969/70 die Diplom-Hauptprüfung ab. Daran anschließend begann ich im Arbeitskreis Prof. Dr. A. Weiß unter Anleitung des jetzigen Prof. Dr. H. Schäfer mit der Diplomarbeit, die ich im Sommersemester 1970 mit dem Diplom für Chemie abschloß.

Bei der vorliegenden Dissertation wurde ich von Prof. Dr. A. Weiß angeleitet. Ich führte den experimentellen Teil der Arbeit seit November 1972 als akademischer Gast am Physik-Departement der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Laboratorium für Festkörperphysik, in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. G. Busch weiter.

